Morphologische und physikalisch-chemische Untersuchungen an synthetischen Spinellen als Beispielen unstöchiometrisch zusammengesetzter Stoffe

von

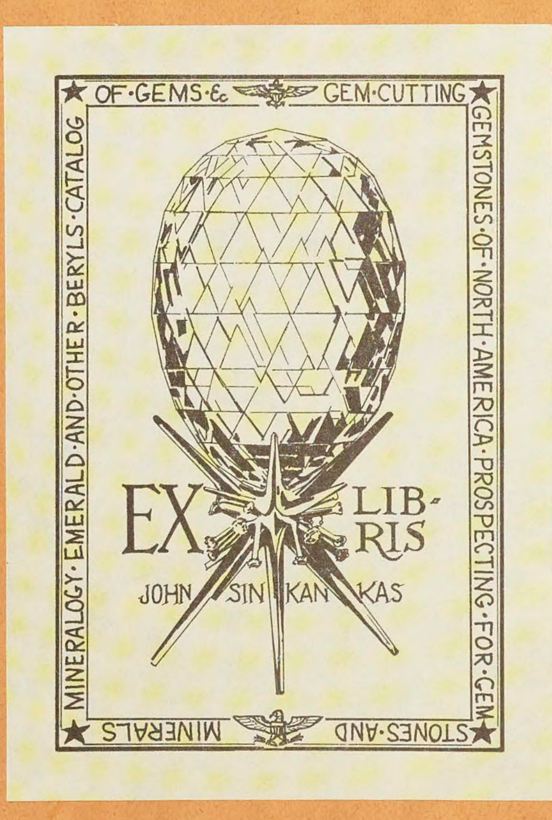
Friedrich Rinne
em. Professor der Universität Leipzig,
Günterstal bei Freiburg i. Br.

66 Figuren im Text und auf Taf. V—XXIV.

Sonder-Abdruck aus dem N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. Beil.-Bd. LVIII. Abt. A.



STUTTGART 1928
E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
(Erwin Nägele) G. m. b. H.


MINERALOGY·EMERALD·AND·OTHER·BERYLS·CATALOG
OF·GEMS·&c
GEM·CUTTING
GEMSTONES·OF·NORTH·AMERICA·PROSPECTING·FOR·GEM
STONES·AND
MINERALS
EX LIBRIS
JOHN SIN KAN KAS

Morphologische und physikalisch-chemische Untersuchungen an synthetischen Spinellen als Beispielen unstöchiometrisch zusammengesetzter Stoffe.

Von

Friedrich Rinne

em. Professor der Universität Leipzig, Günterstal bei Freiburg i. Br.

66 Figuren im Text und auf Taf. V—XXIV.

Inhalt.

I. Einleitung.

Die Direktion der J. G. Farbenindustrie, A.-G., Bitterfeld, Elektron-Nord, hatte die Güte, mir ein reiches Material künstlicher Spinelle für ein näheres Studium zur Verfügung zu stellen. Insbesondere bin ich in der Hinsicht den Herren Direktor Dr. Jaeger und Dr. Espig verbunden. Auch wurden mir bereitwilligst eine Reihe auf dem Bitterfelder Werke erzielter physikalischer und chemischer Ergebnisse mitgeteilt, die zum Vergleich und zur Ergänzung der in meinem Institut erlangten Resultate von hohem Wert waren. Den Genannten sei an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen.

Die Anregung und Hauptgrundlage für eine eingehende Untersuchung der in Rede stehenden synthetischen Spinelle bildet die Eigenart ihrer chemischen Zusammensetzung. Man weiß aus den von G. A. Rankin und H. E. Merwin[1] aufgestellten Diagrammen, daß die Verbindung $MgO . Al_2O_3$ eine sehr weitgehende Mischung mit Al_2O_3 eingeht. Im folgenden handelt es sich nun vor allem darum, auf Grund physikalisch-chemischer Versuche und Ueberlegungen eine Erklärung für diesen Umstand zu finden, der in der Frage nach dem Wesen chemischer Verbindungen und ihres Verhältnisses zu feindispersen Gemengen eine große Bedeutung hat. Es spielt in solche Überlegungen der Umstand hinein, daß die Tonerde in drei Modifikationen, als α-, β- und γ-Al_2O_3, vorkommt. Der natürliche Korund stellt die α-Form vor. Eine hexagonale, nach der Endfläche vollkommen spaltende β-Modifikation entsteht nach G. A. Rankin und H. E. Merwin (l. c.) in langsam abgekühlten Tonerdeschmelzen. F. Ulrich[2] erhielt durch Erhitzen von Aluminiumhydroxyd auf Temperaturen unter 930° die γ-Form. Sie ist hochdispers und in Säuren löslich. Schon G. Tammann[3] hat auf ein solches Aluminiumoxyd hingewiesen. Es war zu hoffen, daß Untersuchungen an dem in chemischer Hinsicht verhältnismäßig einfachen und für physikalische Studien dank seiner prachtvollen Kristallisation ausgezeichnet geeigneten Material der Bitterfelder synthetischen Spinelle einen Fortschritt in der Beantwortung obiger Fragen mit sich bringen würden.

II. Frühere Untersuchungen

Die in Rede stehenden Kristallisationen sind hinsichtlich ihres allgemeinen Aussehens, ihrer Optik und ihres spezifischen Gewichtes bereits durch einzelne Angaben von H. Michel[4], R. Brauns[5] und H. Espig[6] geschildert. V. M. Goldschmidt mit T. Barth und

---

[1] Zeitschr. f. anorg. und allg. Chem. **96**. 291. 1916. Vgl. auch E. S. Shepherd und G. A. Rankin. Ebenda. **68**. 370. 1910.

[2] F. Ulrich, Norsk geologisk Tidsskrift. 8. 115. 1925.

[3] G. Tamann, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie. **127**. 43. 1923.

[4] H. Michel, Die künstlichen Edelsteine. 1926. S. 66 u. 80. — Centralbl. f. Mineralogie, A. 1927. 69.

[5] R. Brauns, Centralbl. f. Mineralogie. A. 1927. 267, s. auch Zeitschr. „Aus der Natur", Jg. 1908—1910, ferner Handwörterb. d. Naturw. 8. 963. 1913, sowie Fortschritte der Mineralogie. **12**. 69. 1927.

[6] Deutsche Goldschmiedezeitung. 1928. Nr. 1.

G. LUNDE[1] haben gleichfalls entsprechende Bemerkungen über Mischkristalle von $Al_2 O_3$ und $Mg Al_2 O_4$ gemacht. Auch sei hinsichtlich einer Übersicht der künstlichen Spinelle auf das Handbuch der Mineralchemie von C. DOELTER, sowie auf das der Mineralogie von C. HINTZE verwiesen. Es liegt aber noch keine die physikalischen und chemischen Variationen des Materials umfassende Studie der synthetischen Spinelle vor. Eine solche sei im folgenden dargeboten, wobei auch röntgenographische Ergebnisse einen Platz finden sollen. In letzterer Hinsicht sei hier auf die Untersuchungen von W. H. BRAGG[2] und von S NISHIKAWA[3] sowie von V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH und G. LUNDE (l. c.) hingewiesen.

III. Formverhältnisse.

a) Kristallgestalt.

Die in Rede stehenden künstlichen Spinelle haben die allgemeine Birnenform, die auch für den schon längere Zeit bekannten synthetischen Korund kennzeichnend und in der besonderen Art der Herstellung begründet ist. Als Kristallisationsraum dient dabei ein vertikal gestreckter Ofen, in welchem ein feines Pulver von Tonerde, bezw. beim Spinell eines Gemisches von Tonerde und Magnesia mit eventuellen Zutaten ruckweise herunterrieselt (Fig. 1 S. 46). Der Ofen wird durch eine Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme auf rund 2500° C gebracht, so daß die eingeblasene Substanz schmilzt und in Tropfenform im Apparat herunterfällt. Vom Boden des Ofens wächst auf einem feuerfesten Träger beim Erstarren der Schmelzmassen in dem Strahl der auf sie gelenkten Flamme eine Birne in die Höhe, derart, daß ihr dünner, von der Unterlage zuallermeist sich senkrecht erhebender Stiel den dicken Birnenkörper, in welchen ersterer verläuft, über sich trägt. Es erklärt sich diese Gestalt aus der einseitigen, von oben her erfolgenden Materialzufuhr. Gelegentlich wachsen aus der Unterlage mehrere Zapfen für sich empor, die sich dann und wann oben mit dem Hauptkörper vereinigen und nach dem Abbrechen der Spinelle backenzahnartige Gebilde vorstellen. Bei einer Kristallisationsdauer von

---

[1] V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH u. G. LUNDE, Norsk Vidensk.-Akad., Oslo. Mat.-naturv. Kl. 1925. N. F. 1.

[2] W. H. BRAGG, Philos. Magaz. (6.) **30**. 305. 1915.

[3] S. NISHIKAWA, Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo. **8**. 199. 1915.

4—5 Stunden lassen sich bis 3—4 cm hohe und am oberen Ende bis etwa 1,5 cm dicke Birnen erzielen.

Eine typische Kristallisation ist in Fig. 2 in Seitenansicht und im Grundriß gezeichnet. Auch die Figuren 3 a und b stellen kennzeichnende Formen dar. Fig. 2 zeigt, daß es sich um tetragonalhemimorph erscheinende Gebilde handelt. In Wirklichkeit gehören

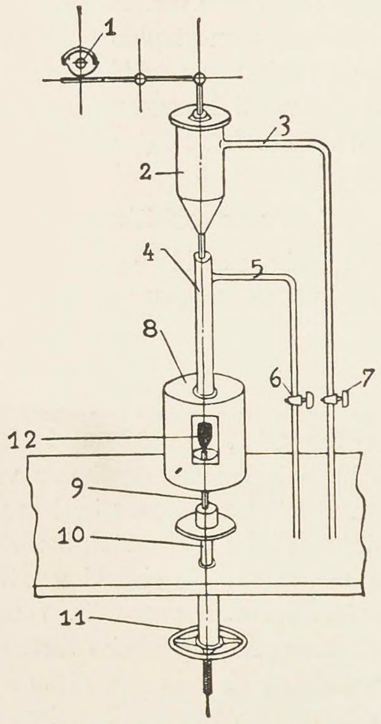
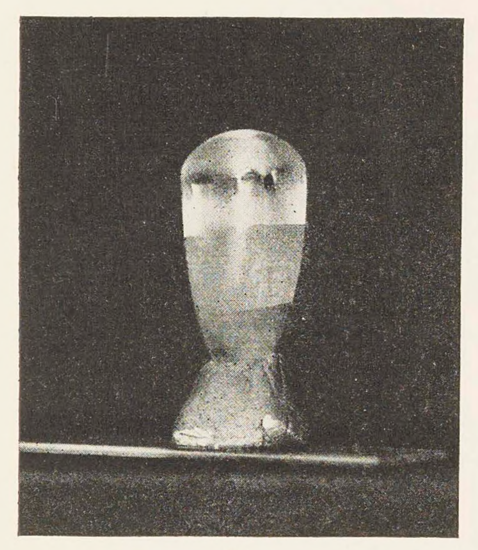


Fig. 1. Ofen des Bitterfelder Werkes zur Herstellung synthetischer Korunde und Spinelle. 1. Klopfvorrichtung. 2. Materialbehälter. 3. Sauerstoffleitung. 4. Brenner. 5. Wasserstoffleitung. 6./7. Regulierhähne. 8. Schamottemuffel. 9. Schamottestift. 10./11. Verstellbare Tische. 12. Beobachtungsschlitz und Kristallbirne.

sie dem regulären System an und sind im wesentlichen zumeist von vier vertikal gestellten, ziemlich ebenen Würfelflächen und einer oberen, leicht gewölbten, matten Fläche dieser Kristallgestalt begrenzt. Es sei darauf verwiesen, daß aber in recht häufigen Fällen Abweichungen von dieser typischen Entwicklung sich bemerkbar machen, derart, daß die Querschnitte nicht rechtwinklig,



3 a





Fig. 2. Spinellbirne in Ansicht und Grundriß.



3 b

Fig. 3 a, b. Spinellbirnen.

sondern verzerrt erscheinen, was auf eine Abweichung der a-Achsen des Spinells von der Vertikalen bezw. den Horizontalrichtungen zurückzuführen ist. Die obere, flach kuppelförmige Würfelfläche erstreckt sich wie ein an seinen Zipfeln niedergezogener Baldachin nach den Seitenflächen herab. Zu den erwähnten Hauptflächen kommen öfter mehr oder minder ausgeprägt ziemlich ebene, glatte und daher glänzende, vertikale schmale Flächen des Rhombendodekaeders; in der Zone zur oberen Würfelfläche markiert sich diese Gestalt nicht mit Kanten, vielmehr verlaufen hier die vertikalen und die horizontalen Würfelflächen mit gleichmäßigem Über-

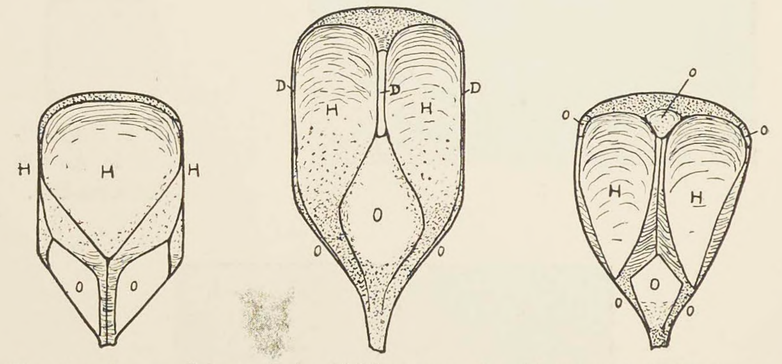


Fig. 4 a, b, c. Schematische Zeichnungen der Formenentwicklung von Spinellbirnen.

gang ineinander. Das sich nach unten verjüngende Ende der Kristalle ist meist verrundet und etwas unregelmäßig ausgebildet, weist aber nicht selten glatte Oktaederflächen auf. R. Brauns (l. c.) hat bereits auf diese Gestalt an einem Kristall synthetischen Spinells hingewiesen unter Angabe des Winkels 70° 33′—39′, der für das Oktaeder (theoretisch 70° 31′ 26″) kennzeichnend ist.

Der von R. Brauns beschriebene und mir zur Abbildung freundlichst leihweise zur Verfügung gestellte Kristall ist schematisch in Fig. 4 a dargestellt. An dem mir vorliegenden sonstigen reichen Material konnte ich in ziemlich zahlreichen Fällen am Stielende der Tropfen Oktaederflächen erkennen (Fig. 4 b), an einem einzigen (Fig. 4 c) auch, aber in kleiner Entwicklung, solche am Birnenkopf. Zwischen den unteren Oktaederflächen oder den sie unregelmäßig ersetzenden Begrenzungen und den vertikalen Ebenen des Würfels ziehen sich meist schmale, glatte Zonen hin, die am Goniometer

nur Lichtzüge ergeben oder auch noch besondere, dem Oktaeder oder Würfel zugehörige Reflexe zeigen. Die Fig. 5 faßt die goniometrischen Reflexerscheinungen in stereographischer Projektion zusammen. Sie bezieht sich speziell auf den schon erwähnten, von R. Brauns zur Verfügung gestellten Kristall. Man erkennt, daß die vier {111}-Orte durch deutliche Reflexe markiert sind, die von {100} weniger gut; solche von {110} erscheinen überhaupt nicht deutlich lokalisiert. In den drei Ebenen der Hauptsymmetrie sind keine Lichtzüge zu erkennen, dagegen sehr deutliche in den sechs

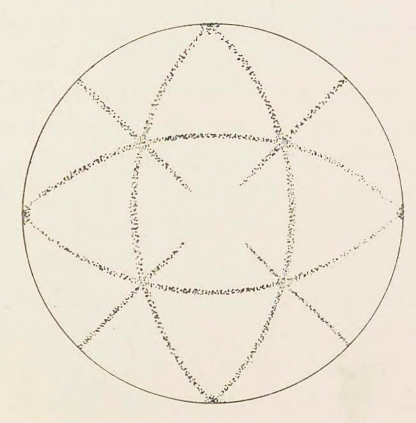


Fig. 5. Lichtzüge der Birne Fig. 4 a in stereographischer Projektion.

Nebensymmetrieebenen. Fig. 2 stellt im übrigen den häufigen Fall vor, daß der untere, sich zuspitzende Teil der Birne eigenartig wellenförmige, wie die gerafften Teile eines Vorhanges sich überlappende Zeichnungen aufweist, die ersichtlich mit einem rhythmischen Überlaufen der Schmelze zusammenhängen. Auch machen sich oft geschwungene Kerben als Mittellinie der Oberflächenskulptur bemerklich. Auf den vertikalen Würfelflächen treten solche schuppigen Oberflächengestaltungen gleichfalls hervor; Fig. 6 Taf. V gibt ein mikroskopisches Bild davon. Weiterhin beobachtet man mittels der Lupe und insbesondere bei Benutzung eines Mikroskopes auf den senkrechten Würfelebenen öfter kleine, zapfenförmige, klare Ansätze. Es handelt sich z. T. um rundliche, perlenartige Gebilde auf schlierigem Untergrunde (Fig. 7 Taf. V), z. T. um feine, längliche, nach unten sich tränenartig verdickende Erhabenheiten (Fig. 8 Taf. VI). Letztere sind offenbar auf Schmelztröpfchen zurückzuführen, die auf den vertikalen Grenzflächen der Birne herabflossen und an ihnen erstarrten.

b) Skelettbildungen.

Die, wie schon erwähnt, matten Kopfflächen der Kristalle zeigen einen schönen, seidenartigen Glanz. Er zieht sich nach den Seitenteilen der Birnen hinab, bricht aber hier an der bereits gekennzeichneten und besonders in Fig. 2 dargestellten Kurve plötzlich ab. Die Betrachtung mittels der Lupe und insbesondere im Mikroskop zeigt, daß die Ursache der Erscheinung in einer feinen, skelettförmigen Ausbildung der betreffenden Oberflächenpartien besteht. Die Figuren 9—11 lassen erkennen, daß es sich hierbei um eine Unzahl kleiner Oktaederchen handelt, die auf der oberen Hauptfläche des Birnenkopfes oft nur durch ihre vier oberen scharfen Kanten, die den Durchschnitt von leistenförmigen Flächen bezeichnen, in Erscheinung treten. Die Oktaederchen liegen zum Kern des Kristalles und damit untereinander parallel. Gelegentlich erkennt man geringe Nichtparallelismen. Beim Blick auf die obere gewölbte Würfelfläche bieten sich die Kriställchen so dar, wie die Fig. 9 es bekundet. Es heben sich in ihr geflechtartige Züge dicht aneinandergedrängter Oktaeder heraus, die ein nach den a-Achsen, also in seinen Armen rechtwinklig zueinander stehendes Balkensystem bilden, mit lückigen Vertiefungen dazwischen. Auf dem mehr oder minder rauhen Untergrunde erkennt man gleichfalls, aber mehr vereinzelt, kleine Oktaeder. Blickt man auf die Randpartien der Kristallkappe in Richtung der Normalen von {111}-Flächen, so erscheint ein schuppiger Aufbau aus dreieckigen Plättchen nach Art der Fig. 10. Fig. 11 gibt die Verhältnisse auf den verrundeten Rhombendodekaederflächen wieder.

Das erwähnte skelettförmige Wachstum auf der Kopffläche der Spinellkörper stellt jeweils den Abschluß des Kristallisationsaktes einer Birne vor und ist die Folge der plötzlichen Abkühlung, welche das Präparat beim Abdrehen der Flamme erfährt. Während bei einer gleichmäßigen Kristallisation das Gebilde wie an den Seiten, so auch auf seiner Kappe eine glatte Oberfläche besitzt, die beim langsamen Abfall der Temperatur erhalten bleibt, stellt sich, wie erwähnt, beim plötzlichen Absinken der Wärme zufolge hastiger Festwerdung der Schmelzkappe skelettförmiges Wachstum auf ihr ein. Damit ist dann interessanterweise eine oktaedrische Ausbildung der einzelnen Skelettkriställchen verbunden, was vielleicht darauf hinweist, daß niedere Temperaturen der Schmelze eine oktaedrische Entwicklung der Spinellsubstanz

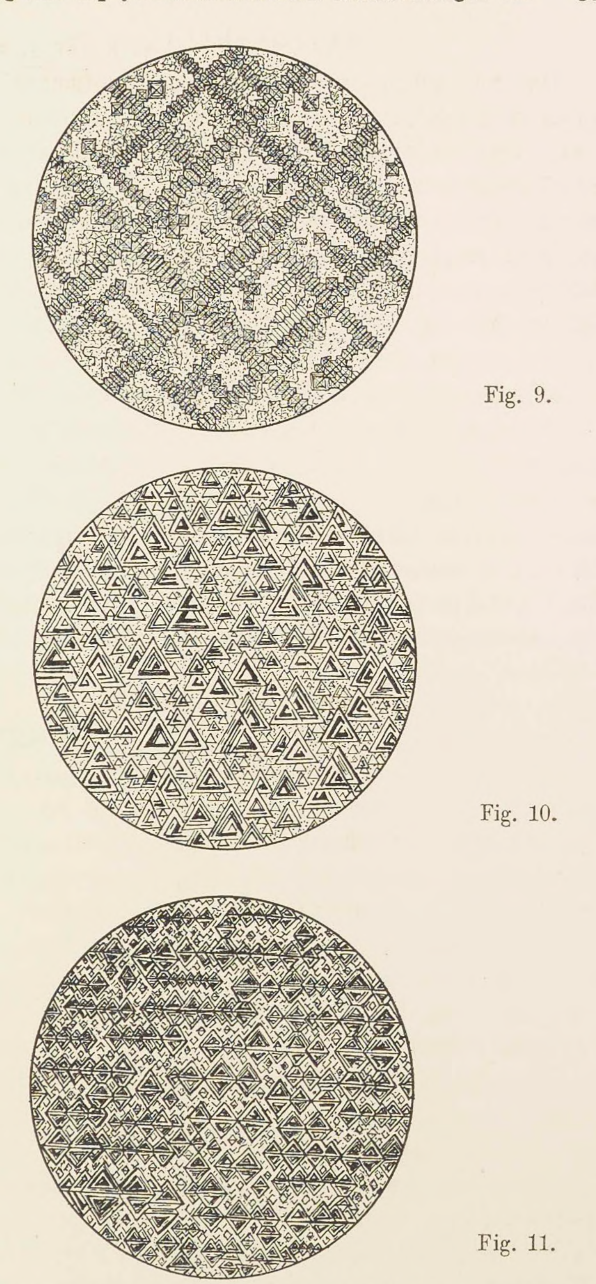


Fig. 9—11. Skelettförmig gebaute Kopffläche der Spinellbirnen. Fig. 9. Anblick nach {001}. Fig. 10. Anblick nach {111}. Fig. 11. Anblick nach {101}.

begünstigen, hoher Wärmegrad hingegen die Würfelform veranlaßt. Natürlich handelt es sich dabei nicht um eine Verschiebung des Erstarrungspunktes, da ja Schmelzgenossen fehlen, sondern um einen beachtenswerten Hinweis, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze von Einfluß auf die Formentwicklung des Erstarrungsproduktes ist. In der gleichen Art ließen sich bei Annahme solcher Überlegungen die oktaedrischen Entwicklungen am Birnenstiel (Fig. 4 a—c) in Beziehung setzen mit einer hier wohl niedrigeren Temperatur.

c) Kristallflächen-Paragenese.

Die geschilderten Formenentwicklungen des synthetischen Spinells mögen durch eine Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Gestalten der natürlichen Vorkommnisse ergänzt werden. Es wurden dafür die Angaben und Abbildungen im V. Goldschmidt'schen Atlas benutzt, dabei indes von den Zwillingsbildungen abgesehen, die ja ein morphologisches Kapitel für sich darstellen. Es verblieben dann 22 Figuren folgender Typen:

Tabelle 1.

Gestalt	Vorwaltend	Begleitend	Allein
111	13 mal	4 mal	3 mal
011	3	11	1
001	1	5	0
113	0	7	0
013	0	4	0
112	0	3	0
122	0	1	1
133	0	2	0
177	0	2	0
135	0	2	0
116	0	1	0

Im Texte des Goldschmidt'schen Werkes sind weiterhin angegeben {223}, {233} und {677}.

Es tritt in Obigem die besondere Wichtigkeit der Oktaeder-Wachstumsform ohne weiteres heraus, wobei noch in Betracht kommt, daß die Anzahl 3 der Abbildung von Kristallen mit alleinigem Oktaeder diesen Fall naturgemäß nicht erschöpfend dar-

stellt, weil eine zeichnerische Kennzeichnung des ungemein häufigen Vorkommens dieser Form in entsprechender Figurenzahl im Atlas natürlich ausgeschlossen war.

d) Orthotaxie.

Als besonders bedeutsames Moment der Kristallisation der synthetischen Spinelle ist schließlich noch die häufige Einstellung einer Achse a in die Vertikale, also in die Längsachse des Ofens, herauszuheben. Man könnte in dieser Orthotaxie einen Richteffekt des Wärmegefälles, also ein Beispiel der Thermotaxie sehen, wie es nach STÖBER[1] bezüglich der Lagerung der c-Achse des Eises senkrecht zur abkühlenden Fläche der Fall ist, und wie es beim regulären Periklas gleichfalls wahrscheinlich ist, der bei den von mir[2] beobachteten Erstarrungen aus der Schmelze gern eine a-Achse senkrecht zur Abkühlungsfläche einstellt. Bei dem ähnlich wie der Spinell im Bitterfelder Ofen erzeugten Korund ist, wie bekannt, gleichfalls eine Orientierung mit Achse c in Richtung der Ofenvertikalen häufig. Die bekannte Auslese von Keimen mit günstiger Lage ihrer Hauptwachstumsrichtung mag dabei gleichfalls von Bedeutung sein.

Daß bei solchen Einregelungen aber eine mehr oder minder große Streuung der Achsenorientierung zu beobachten ist, wird besonders vom Korund angegeben. Seine c-Achse bildet oft einen sehr beträchtlichen Winkel mit der Ofenlängsrichtung, ja an einer durch die Freundlichkeit von R. BRAUNS mir überlassenen Korundbirne hatte ich Gelegenheit, zu sehen, daß deren c-Achse, wie R. BRAUNS gefunden und mir mitgeteilt hatte, sogar senkrecht zur Längsstreckung des platt birnenförmigen Körpers verlief.

IV. Übersicht der feinbaulichen Verhältnisse.

Im Hinblick auf das Ziel der vorliegenden Studie empfiehlt es sich, hier eine Übersicht der vom Spinell bekannten feinbaulichen Umstände zu geben. Dabei sollen insbesondere kennzeichnende Atomgruppierungen (Konstellationstypen) herausgehoben werden.

Zunächst ist in Fig. 12a der würfelige Spinell-Elementarkörper in Vorderansicht dargestellt. Man erkennt die Atomarten $\overset{II}{Me}$, O

[1] F. STÖBER, Z. f. Krist. **61**. 299. 1925.
[2] F. RINNE, Z. f. Metallkunde. **19**. 162. 1927, auch Z. f. Krist. **64**. 71.

und $\overset{III}{Me}$. In zugehörigen Figuren 12 b u. c sind die charakteristischen einzelnen Konstellationstypen vermerkt. Sie zeigen, daß die $\overset{II}{Me}$-Atome jeweils tetraedrisch, die $\overset{III}{Me}$-Atome oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben sind. Weiterhin ist noch eine trigonale Pyramide als Assoziationsform vermerkt; an ihrer Spitze befindet sich ein

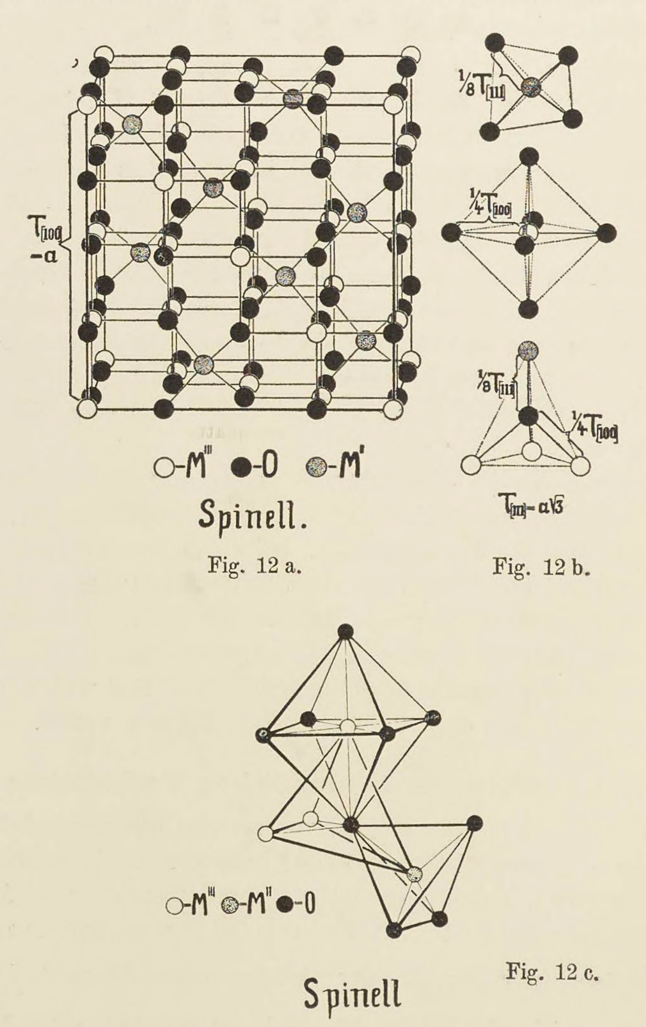


Fig. 12. Feinbau der Spinelle. Fig. 12 a. Perspektivische Ansicht. Fig. 12 b und 12 c. Feinbauliche Konstellationstypen in Form von Atomgruppen.

$\overset{II}{Me}$-Atom, während die Grundfläche von 3 $\overset{III}{Me}$-Atomen gebildet wird. Im Innern der Pyramide, auf der trigonalen Achse um $\frac{1}{8}\,T_{[111]}$

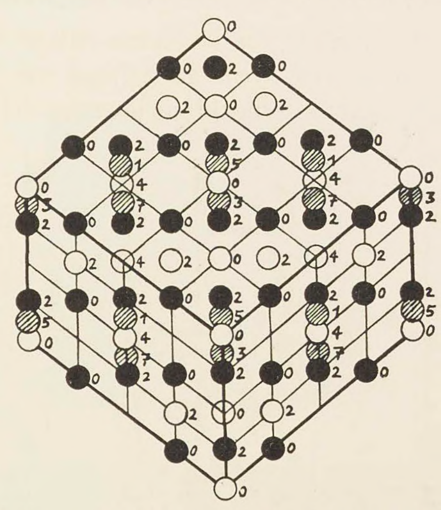


Fig. 12 d. Projektion auf {211}. Trigonale Achse vertikal. Feinbauliche Konstellation in Form von Atomplatten nach {111}.

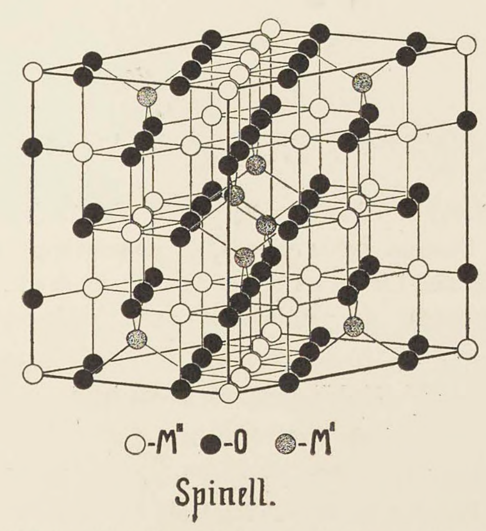


Fig. 12 e. Feinbauliche Konstellation in Form von Atomreihungen.

von $\overset{II}{Me}$ entfernt, lagert ein O-Atom. Die Zusammengruppierung dieser drei Konstellationstypen ist in Fig. 12 c gegeben.

Weiterhin tritt eine sehr charakteristische Lagerung der Atomarten in {111}-Ebenen in Fig. 12 d heraus. Jede dieser Platten besteht aus einer einzigen Atomsorte. Schließlich sind ausgezeich-

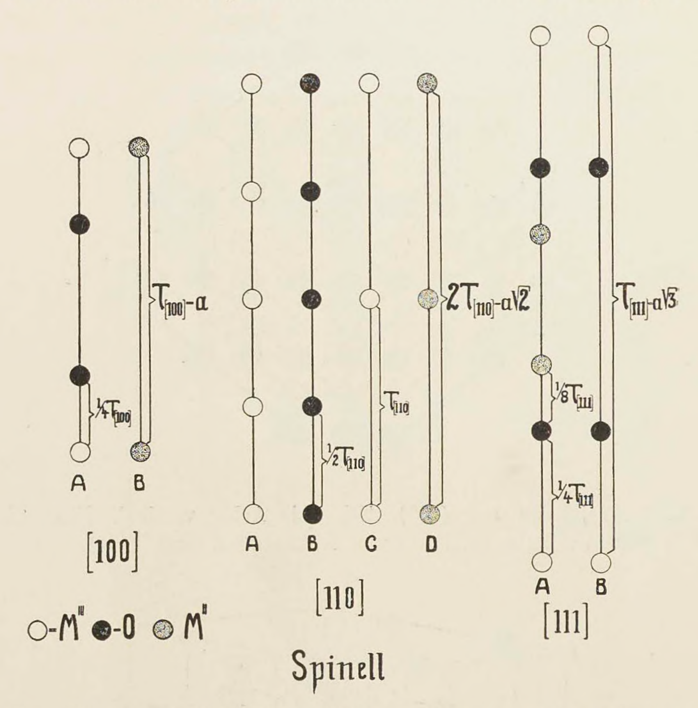


Fig. 12 f. Feinbauliche Konstellation in Form von Atomreihungen.

nete Atomreihungen in Fig. 12 e dargestellt. Im speziellen ist hierauf in Fig. 12 f Bedacht genommen. Die Raumgruppe des flächenzentrierten Spinell-Elementarkörpers ist O_h^7, in der E. SCHIEBOLD-schen Bezeichnung der Herleitung nach helikodomatisch Γ''' [00 $\frac{1}{8}$].

V. Cohäsionsverhältnisse.

a) Teilbarkeit.

Für die natürliche Spinellgruppe wird eine Spaltbarkeit nicht angegeben. Bei den in Rede stehenden synthetischen Kristallen ist eine Teilbarkeit etwas grober Art, durch oft scharfe Risse nach dem Würfel angezeigt (Fig. 13 a und b). Die Flächen sind nicht völlig eben, sondern mehr nach Art eines etwas gewellten Bruches gestaltet (Fig. 13 a). Immerhin kann man sie sehr wohl zur Orien-

tierung von Präparaten, etwa für Laueaufnahmen benutzen. Es ist bemerkenswert, daß die Zerteilung der Kristalle nach Würfelflächen nur an den bereits durch die Risse gekennzeichneten Stellen gelang. Eine beliebigenorts, also auch zwischen den vorhandenen Rissen ansetzbare Spaltung ließ sich nicht ausführen. Es handelt sich

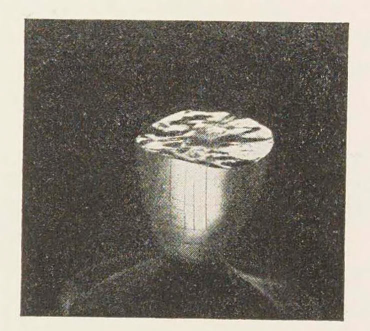


Fig. 13 a.

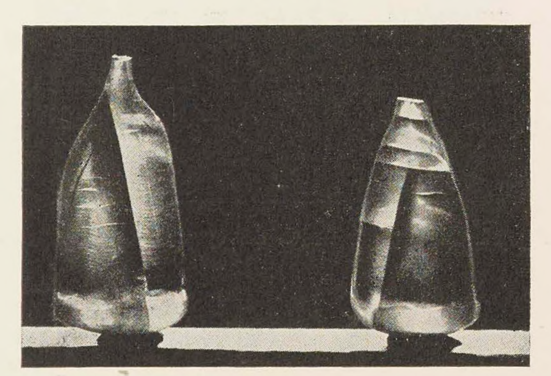


Fig. 13 b.

Fig. 13 a, b. Würfelige Teilbarkeit des synthetischen Spinells.

um eine beim Abkühlen der Kristallbirne entstandene, kristallographisch gerichtete, aber im Effekt lokalisierte Auslösung einer Spannung. Man findet diese Teilbarkeit oder Absonderung bei allen Varietäten der chemischen Zusammensetzung des vorliegenden Materials, nach den Erfahrungen von Dr. Espig aber ganz besonders bei den tonerdereichen Mischungen.

Ein Versuch, diese würfelige Teilbarkeit der in Rede stehenden Spinelle zu erklären, muß wohl auch die feinbaulichen Umstände in Betracht ziehen. Es ist in der Hinsicht besonders zu vermerken, daß die Abstände gleichwertiger Netzebenen folgende sind:

1. bei {100} in $\frac{1}{4}\,d_{100}$ $(= \frac{1}{4}\,a)$, 2. bei {110} in $\frac{1}{2}d_{110}\left(= \frac{1}{2}\,\frac{a}{\sqrt{2}}\right)$, 3. bei {111} in $d_{111}\left(= \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$. Bezüglich der Massenebenenfolge sind nachstehende Zahlen charakteristisch.

1. Bei {100}; $d_{100} = a = 8{,}07$ Å. Es finden sich Netzebenen A und B, mit den Besetzungen: $A = 4\,O + 2\,\overset{III}{Me}$ und $B = 1\,\overset{II}{Me}$. Die Abstände betragen: A zu A = 2,2 Å; A zu B = 1,01 Å. Es folgen aufeinander mit je $\frac{1}{8}$ a Abstand die Ebenen A B A B A B A B A.

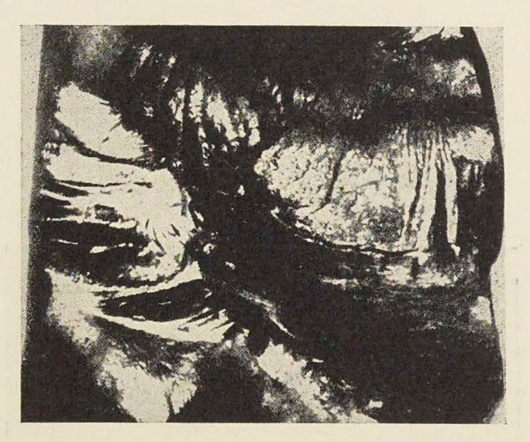


Fig. 14. Muscheliger Bruch des synthetischen Spinells.

2. Bei {110}; $d_{110} = \frac{a}{\sqrt{2}} = 5{,}71$ Å. An Besetzungen der Netzebenen treten auf: $A = 2\,O + \overset{III}{Me}$ und $B = 2\,O + \overset{III}{Me} + \overset{II}{Me}$. Die Abstände sind: A zu B = 1,43 Å. Es folgen aufeinander mit je $\frac{1}{4}\,d_{110} = a/8.\,\sqrt{2}$ die Ebenen A B A B A.

3. Bei {111}; $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}} = 4{,}66$ Å. An Besetzungen finden sich: $A = 1\,\overset{III}{Me}$; $B = 1\,\overset{II}{Me}$; $C = 4\,O$; $D = 3\,\overset{III}{Me}$; $E = 4\,O$; $F = 1\,\overset{II}{Me}$. Die Abstände sind folgende: A, $\frac{1}{8}\,d_{111}$, B, $\frac{1}{8}\,d_{111}$, C, $\frac{1}{4}\,d_{111}$, D, $\frac{1}{4}\,d_{111}$, E, $\frac{1}{8}\,d_{111}$, F, $\frac{1}{8}\,d_{111}$, A. In Å betragen diese Werte je 1,165 bezw. 0,58.

In Ansehung der Abstände A : B bei {100} = 1,01 Å; A : B bei {110} = 1,43 Å; bei {111} = 0,58 Å könnte man am ehesten eine Teilbarkeit nach {110} erwarten. Daß die Risse aber nach {100} auftreten, mag darauf beruhen, daß die spärliche

Zwischenschaltung von $B = \overset{II}{M}$ zwischen $A = 4O + 2\overset{III}{Me}$ keine starke Kohäsionswirkung besitzt und daher vor allem der ziemlich große Abstand A : A = a/4 = 2,02 Å zur Geltung kommt.

Mit Hilfe der Teilbarkeit nach dem Würfel läßt sich die Orientierung der Kristallsubstanz in der Birne am ehesten erkennen. Hier ist aber noch darauf hinzuweisen, daß manche Sprünge in den Birnen einen unregelmäßigen gekrümmten Verlauf nehmen, also mehr einem allgemein muscheligen Bruch zuzurechnen sind. Er zeigt sich gelegentlich auch, ganz so wie man es beim Glase zu sehen gewohnt ist, mit Wellenzügen und Strahlen (Fig. 14).

b) Härte.

Die in Rede stehenden Spinelle haben eine für die Verwendung als Edelstein erforderliche beträchtliche Härte; sie ritzen wie der natürliche Spinell von Ceylon den Topas auf seiner Spaltfläche. Interessanterweise ist hingegen der mechanische Widerstand gegen Verletzung bei den Spinellen mit Tonerdeüberschuß beträchtlich geringer als bei den künstlichen Normalspinellen $MgO . Al_2O_3$. Die einen wie die anderen sind zwar dem Quarz wie aus obigem bereits hervorgeht, an Härte überlegen; indeß es ist bei einem solchen Versuch nicht zu verkennen, daß der künstliche Normalspinell den Quarz bedeutend leichter ritzt, als die überschußreiche Varietät. Auch wird ersterer von synthetischem Rubin schwerer geritzt, als letzterer. In abgestufter Form trifft das gleichfalls zu bei der Anwendung von natürlichem Edelspinell als Ritzkörper; er ist beiden künstlichen Spinellen, sowohl dem normal zusammengesetzten, als auch dem mit Tonerdeüberschuß überlegen, ritzt aber letzteren leichter als ersteren.

Eine mikroskopisch sklerometrische, mittels Diamantspitze ausgeführte Untersuchung möge in ihren Ergebnissen die einschlägigen Umstände noch ein wenig genauer kennzeichnen.

Künstlicher Normalspinell.

$MgO . Al_2O_3$

Belastung.

10 g kräftige Ritzung.

5 „ deutliche Ritzung,

3 „ deutliche Ritzung,

2 „ Ritzung bei intensiver Beleuchtung noch erkennbar,

1 „ Ritzung nicht mehr erkennbar.

Beim künstlichen Spinell $MgO . 3\frac{1}{3} Al_2O_3$ wurde eine merkliche Ritzbarkeit schon bei geringerer Belastung als beim Normalspinell angetroffen, wie aus folgendem hervorgeht.

Künstlicher Spinell $MgO . 3\frac{1}{3} Al_2O_3$

Belastung.
2 g deutliche Ritzung,
1 „ sehr feine Ritzung,
0,5 „ sehr feine Ritzung,
0,2 „ noch erkennbare Ritzung,
0,1 „ Ritzung nicht mehr sicher erkennbar.

Der Vergleich der Überschußspinelle untereinander ergibt, daß mit zunehmendem Tonerdegehalt ihre Härte sich verringert.

VI. Lösungskörper.

a) Frühere Untersuchungen.

Hinsichtlich der an Spinellen bislang ausgeführten Ätz- und Lösungsstudien ist insbesondere auf die Arbeiten von F. Becke[1]

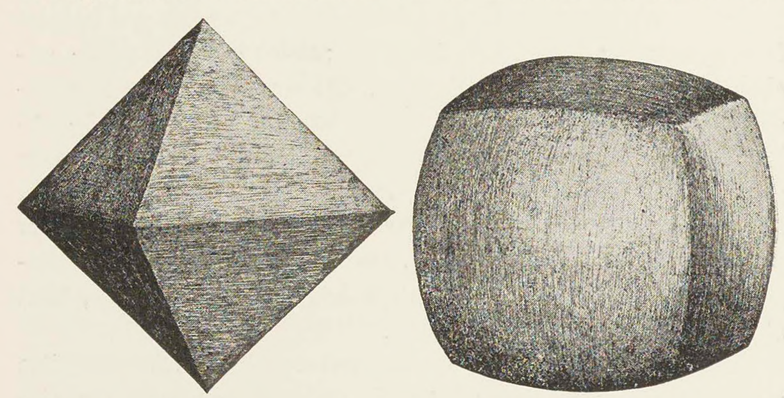


Fig. 15 a. Fig. 15 b.

Fig. 15 a und b. Wachstums- und Lösungskörper des Magnetits nach H. Mielke.

und H. Mielke[2] hinzuweisen. Der letzt erwähnten Veröffentlichung ist die Fig. 15 entnommen. Sie stellt den gewöhnlichen oktaedrischen Wachstumskörper des Magnetit vor nebst dem würfeligen, mit Salzsäure erhaltenen Lösungskörper.

[1] F. Becke, Tscherm. Min.-Petr. Mitteil. 7. 201. 1886.
[2] H. Mielke, Dissert. Leipzig. Ber. Sächs. Akad. d. Wiss. 74. 319. 1922.

b) Lösungskörper am synthetischen Spinell.

Die großen klaren Spinellbirnen eignen sich ausgezeichnet zur Herstellung einheitlicher Kugeln zum Zwecke des Studiums von Lösungserscheinungen. Wegen der sehr hohen Widerstandsfähigkeit des Spinells gegen Säuren, auch gegen Flußsäure, sind diese Agenzien praktischerweise nicht zu verwenden. Eine bei Zimmertemperatur 65 Tage mit Flußsäure geätzte Kugel zeigte am zweikreisigen Goniometer und auch am Rösch'schen Reflektographen nur schwache Spuren der Einwirkung.

Am ehesten sind für diese Experimente am synthetischen Spinell Schmelzen zu verwenden, von denen eine aus $KHSO_4$ bei Rotglut mit gutem Erfolge benutzt wurde. Der anfängliche Kugeldurchmesser betrug etwa 4—8 mm; die Ätzdauer $\frac{1}{2}$ bis 9 Stunden.

Auch an den Spinellkugeln bestätigt sich die Erfahrung, daß sich zunächst ein Ätzfigurenstadium entwickelt, welches sich schon makroskopisch durch Rauhheit und Damast der Oberfläche kennzeichnet und danach in das Stadium der Bildung glatter Lösungskörper übergeht. Es ist in der Hinsicht wohl anzunehmen, daß die Ätzfiguren sich aus Unregelmäßigkeiten (Vertiefungen und Erhabenheiten) auf der Oberfläche der Kristallpräparate entwickeln und die glatten Formen nach dem Ausgleich solcher Unregelmäßigkeiten zustande kommen und verbleiben, falls nicht neue örtliche Ungleichmäßigkeiten beim Lösungsvorgang freigelegt werden.

Interessanterweise vollzieht sich die Herausbildung der Lösungskörper bei den synthetischen Spinellen in zwei Stufen, insofern zunächst ein verrundetes Rhombendodekaeder entsteht (Fig. 16 a), das dann durch Entwicklung von Kanten in Richtung der kurzen Flächendiagonalen in einen Pyramidenwürfel (Fig. 16 b) übergeht.

Die Flächen dieser Lösungskörper sind ausgezeichnet glatt. Die Gebilde stellen daher und wegen ihrer Durchsichtigkeit wahrlich kleine kristallographische Schmuckstücke vor. Diese Lösungskörper, anfänglich in Gestalt eines verrundeten Rhombendodekaeders und schließlich in der Form eines sich dem Würfel nähernden Tetrahexaeders, haben ein besonderes kristallographisches Interesse bezüglich des Verhältnisses der Wachstums- und Lösungskörper zueinander. Nimmt man als Normalwachstumsform für den Spinell das Oktaeder an, so würden als Lösungsgestalten morphologisch reziproke Körper, d. h. solche, welche die scharfen Elemente (Ecken und Kanten) des Wachstumskristalls durch die Lage ihrer Flächen

mildern, somit das Rhombendodekaeder und der Würfel, von vornherein zu erwarten sein. Ersteres tritt nun zwar in der Tat, wie erwähnt, wenn auch stark verrundet, zunächst auf, letzterer gleichfalls, nämlich durch die Umwandlung der ersten verrundet rhombendodekaedrischen Lösungsgestalt in die zweite pyramidenwürfelige, die sich einem Hexaeder nähert. Es ist aber darauf zu verweisen, daß im vorliegenden Beispiel als Wachstumskörper nicht ein oktaedrisches, sondern ein würfeliges Gebilde vorlag. Ein solcher Fall zeigt, daß die Beziehungen zwischen Wachstum und Auflösung nicht so einfach sind, wie es die etwaige Annahme einer Reziprozität besagt. Zur Aufklärung der Umstände muß man wohl zunächst

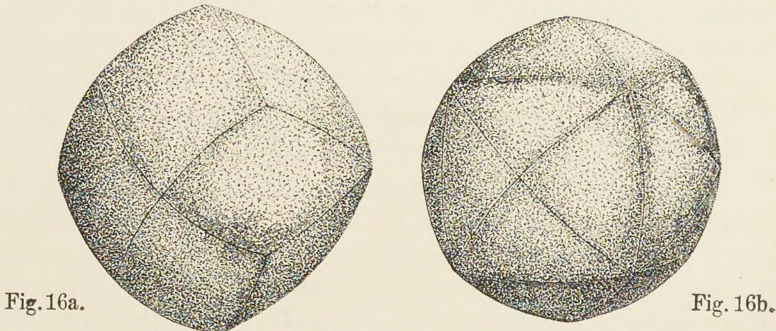


Fig. 16 a. Lösungskörper des synthetischen Spinells; verrundet rhombendodekaedrisches Stadium. 16 b. Lösungskörper des synthetischen Spinells; verrundet pyramidenwürfeliges Endstadium.

hinsichtlich des Lösungsvorganges ganz allgemein bedenken, daß Auflösungen die Folge äußerer physikalisch-chemischer Umstände auf einen konstanten Feinbau sind, und weiterhin, daß bei diesem Akte die Entfernung von Teilchen der Oberfläche des Kristallbaues als erste feinbauliche Arbeitsleistung eine Lockerung des Verbandes oberflächlicher Partikel mit dem Kristallrest voraussetzt. Diese Lockerung vollzieht sich entsprechend der Anisotropie des Kristallbaus in den verschiedenen Richtungen in wechselndem Ausmaße. Wie jeder chemische Vorgang wird also, mit anderen Worten, das Lösen mit einer feinbaulichen Deformation der aufeinanderwirkenden Teilchen verbunden sein. Ist ein gewisses Maß dieser feinbaulichen Spannung in der Oberflächenzone des Kristallkörpers erreicht, wobei die Wärmebewegung hilft, so kommt es zur Ablösung von Teilchen vom Kristallkern. Zufolge des mit der Richtung wechselnden Zusammenhaltes tritt das in jeweils bestimmten Richtungen

am ehesten auf. Von diesen Richtungen größter Lösungsgeschwindigkeit aus gerechnet nimmt der Effekt des Ablösens allmählich nach allen Seiten ab, was die Verrundung der Lösungskörper zu erklären hilft, die im übrigen in ihrer morphologischen Ausgestaltung den Symmetriegesetzen der betreffenden Substanz gehorchen. In dem Sinne wird auch der Wechsel der Lösungsgestalten mit dem Lösungsmittel und mit der Temperatur verständlich.

Beim Wachsen von Kristallen handelt es sich gleichfalls um eine wechselseitige spannungsmäßige Deformierung seiner Oberflächenteile und der anzugliedernden Partikel. Das Wirkungsmaß ändert sich naturgemäß, soweit es den Kristall anbelangt, mit der Richtung; an den Stellen des maximalen Effektes findet am ehesten eine Anlagerung statt.

Ohne solche Annahmen ist eine Vorstellung über die intimeren Verhältnisse beim Wachstum von Kristallen kaum möglich. Das Anlagern wesensgleicher Teile beim gewöhnlichen Wachsen und das von fremden Partikeln bei den regelmäßigen Angliederungen ungleicher Kristallarten, etwa von Sylvin und Steinsalz, Staurolith und Cyanit, Eisenglanz und Rutil, ist ohne die Voraussetzung einer feinbaulichen Wirksamkeit der Stoffe aufeinander nicht deutbar. Die damit verbundene Deformation der Teile erklärt sich durch ihre große Nachbarschaft und durch die gewaltigen Kräfte, welche bei dem Vorgange der Angliederung, wie bei chemischen Umsetzungen überhaupt, ins Spiel treten. Wenn sich auch die Partikel in gasigem Zustande im allgemeinen nicht deformierend beeinflussen, so wird das aber der Fall sein, wenn sie in die große Nähe zueinander kommen, welche den Flüssigkeitszustand mit sich bringt, und noch mehr bei den besonders dicht gelegenen Teilchen der festen Stoffe. Bei der gegenseitigen Einwirkung der oberflächlichen Zonen der Kristalle und der Partikel in ihrer Umgebung wechseln die Deformationseffekte naturgemäß mit dem Lösungs- oder Schmelzgenossen; sie werden auch von den Temperaturverhältnissen als Ausdruck der feinbaulichen Bewegungsumstände beeinflußt. Ersichtlich sind also die chemische Umgebung und der Wärmegrad für den Lösungs- wie für den Wachstumsvorgang morphologisch von Bedeutung. Es liegt in der komplexen Natur der in Rede stehenden Vorgänge, daß Regeln wie die der einfachen Reziprozität von Wachstums- und Lösungskörpern keine durchgreifende Gültigkeit haben können.

c) Morphologische Untersuchung der Lösungskörper mittels des Zweikreisgoniometers und des Reflektographen.

Die näheren morphologischen Umstände bezügl. der Lösungsgebilde seien hier durch stereographische Projektionen, die auf Grund von Beobachtungen am Zweikreisgoniometer nach V. Goldschmidt gewonnen sind, sowie mittels einiger Reflektogramme nach dem Verfahren von S. Rösch gekennzeichnet.

α) Aufnahmen mit dem Zweikreisgoniometer.

Die stereographischen Projektionen (Fig. 17—19) erläutern sich selber. Bezüglich der Anfangsstadien der Ätzung sei hier in Kürze darauf verwiesen, daß ein ungefähr quadratförmiger

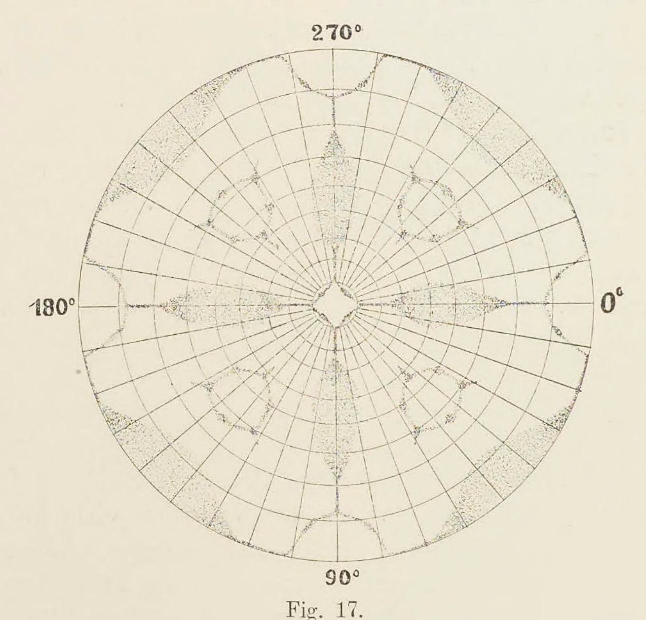


Fig. 17.

Lichtkranz die Position von (001) anzeigt. In der Mitte der ihn umgrenzenden Bogen heben sich vier Punkte im Abstande von etwa 12,5° in den Lagepunkten von {116} bis {117} heraus. Die Ecken des Lichtkranzes ziehen sich in den Hauptsymmetrieebenen aus bis zu $\rho = 18^0$. Von diesem Saume erstrecken sich Reflexzonen bis $\rho = 22^0$, was Pyramidenwürfeln von {013} bis {025} entspricht. Dann setzen in Verfolg derselben Lichtzonen ausge-

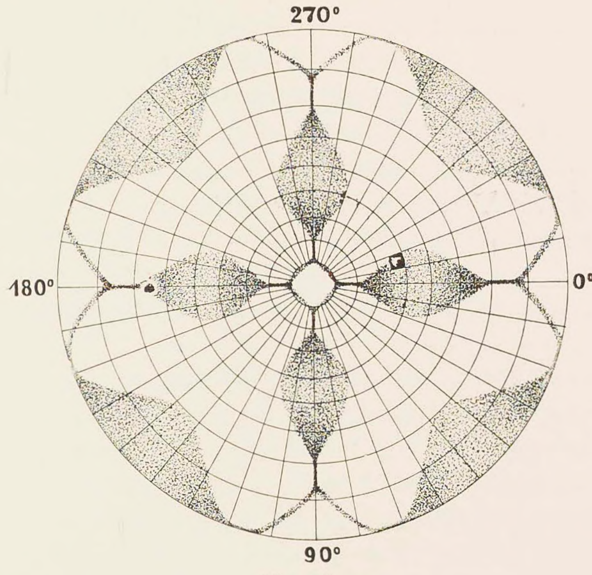


Fig. 18.

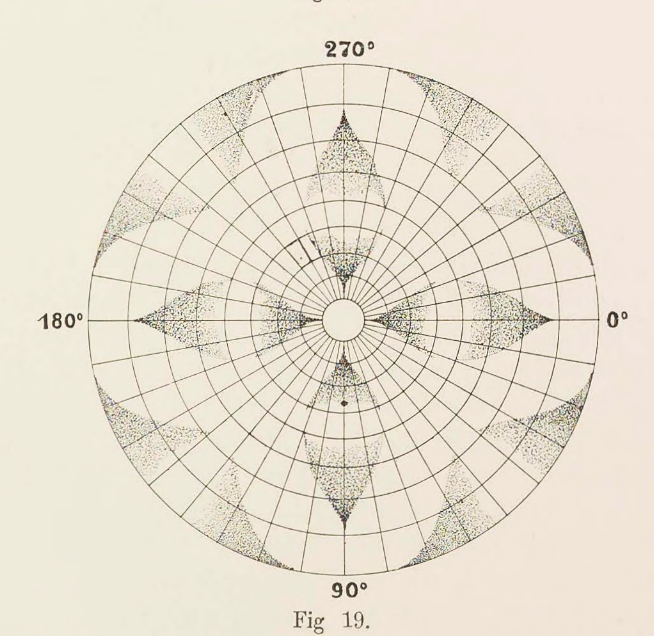


Fig 19.

Fig. 17—19. Stereographische Projektionen der mittels einer Schmelze von $KHSO_4$ an Kugeln von synthetischem Spinell erhaltenen Lichtfiguren. Fig. 17. Stadium des Beginns der Auflösung. Fig. 18. Rhombendodekaedrisches Stadium. Fig. 19. Stadium des Pyramidenwürfels.

dehnte Reflexfelder an, deren breiteste Stelle bei $\rho = 45^0$ liegt, die also ein Feld um die {101}-Flächen bilden. Sie reichen von $\rho = 22^0$ bis $\rho = 68^0$; ihre größte Ausdehnung im Breitenkreise von 45^0 beträgt etwa 40^0.

Entsprechend der sich deutlich heraushebenden holoedrischen Symmetrie wiederholt sich dies Einzelbild im Sinne der Fig. 17; in der stereographischen Projektion kommt es natürlich zu einer, letzterer eigenen Verzerrung. Um die Oktaederflächenpole herum lagern zierliche trigyrische Reflexzüge mit herausgehobenen Stellen von {223} und {233}.

Beim Fortschritt der Auflösung des Spinells in der Schmelze von $KHSO_4$ vereinfachen sich, wie erwähnt, die Korrosionserscheinungen der Oberfläche. Fig. 18 und 19 seien dafür Beispiele. Fig. 18 stellt in stereographischer Projektion die Reflexe eines rhombendodekaedrischen, Fig. 19 die des tetrahexaedrischen Lösungskörpers dar. Bei Fig. 19 heben sich durch Schattenwirkung nicht nur wie in Fig. 18 die scharfen morphologischen Elemente des Rhombendodekaeders, also seine Ecken und Kanten, heraus, sondern es treten in ihr auch Dunkelzüge in Richtung der Kanten des jetzt vorliegenden Pyramidenwürfels auf. Im übrigen sind die Verhältnisse im wesentlichen ähnlich denen der Fig. 17.

β) Reflektogramme.

Die Reflektogramme sind durch die Figuren 20—33 Taf. VI—XIV dargestellt. Sämtliche Aufnahmen sind als Negative abgebildet. Es handelt sich einmal um Reflexe auf ebener photographischer Platte und andererseits um Zylinder-Photogramme bei axialer Beleuchtung im Sinne der Darlegungen von S. Rösch[1]. Die Bilder 20—25 beziehen sich auf Anfangsstadien der Auflösung, also auf den Beginn und den Fortschritt in der Ausbildung der rhombendodekaedrischen Gebilde, Fig. 26—32 auf das Endstadium, also den verrundeten Pyramidenwürfel. Die Aufnahmen entsprechen der holoedrischen Symmetrie des Spinells mit Ausnahme der interessanten Fig. 33, welche als anormale Erscheinung gedeutet werden kann.

Im einzelnen sei zu den Photogrammen folgendes vermerkt.

---

[1] S. Rösch, Abh. Sächs. Akad. Wiss. **39**. 6. 1926.

Fig. 20 (orthogonale Aufnahme auf (001), ebene Platte) ist mit einem Maßstabe versehen, der auch für die übrigen Planaufnahmen gilt. Die in Rede stehende Figur zeigt um die Mitte herum einen auf optischer Nebenwirkung beruhenden inneren Kugelreflex („Regenbogen“)[1] auf nicht geschwärztem Untergrunde. Es schließen sich daran vier tetragyrisch angeordnete Lichtzonen, an die dem Lichtkranze in Fig. 17 entsprechen, mit innerer Differenzierung im Sinne einer Heraushebung der Reflexe eines Ikositetraeders, etwa {116} bis {117}. In den Hauptsymmetrieebenen geht die Figur in die Reflexe des Rhombendodekaeders über. Letzteres selber ist in seinen Einzelheiten durch Fig. 21 gekennzeichnet ({110} polar gestellt). Es erscheint in ihr im mittleren Teil wiederum der Kugelinnenreflex. Von Interesse ist die scharfe Heraushebung der Lichtpunkte rechts und links von {110}, die etwa {332} entsprechen. Sie werden von Lichtzügen umrahmt, die keiner Zone angehören. Gleichfalls einem frühen Stadium der Lösung zugehörig ist die Fig. 22 ({111} polar). Sie erweist sich zwar im Typus als trigyrische Erscheinung, wofür insbesondere die starken Doppelzüge sprechen, welche die Zone nach {110} umrahmen; sie zeigt aber im einzelnen noch feinere Differenzierungen.

Von den Zylinderaufnahmen, die sich auf Anfangsstadien der Auflösung beziehen, seien hier jeweils zwei dargeboten, um zunächst die schöne Mannigfaltigkeit der Erscheinungen als solche und sodann den ihnen innewohnenden Zonenverband und die Positionen charakteristischer Flächen darzulegen. Es bedeuten in Fig. 23—25 die Buchstaben h das Hexaeder, o das Oktaeder, d das Rhombendodekaeder, p den Pyramidenwürfel {023}, i das Ikositetraeder {223} und t das Triakisoktaeder {233}. Die Zonen sind durch eingezeichnete verbindende Kurven dargestellt, deren Eigenart in der Arbeit von S. Rösch[2] näher erläutert ist. In Fig. 25 kommen natürlich Hexaederreflexe nicht vor, während in Fig. 23 und 24 entsprechend ein Teil der {111}- bezw. {110}-Reflexe zur Geltung gelangen. Auf Einzelbeschreibung der Bilder

[1] Dieser Innenreflex fehlt natürlich bei den am zweikreisigen Goniometer mit Winkelstellung von Fernrohr und Kollimator aufgenommenen schematischen Darstellungen der stereographischen Projektionen Fig. 17—19. Die Reflektogramme weisen diesen Reflex auf, da sie mittels eines Autokollimationsverfahrens hergestellt sind.

[2] S. Rösch, l. c. und Festband für V. Goldschmidt. (1928.)

einzugehen, erübrigt sich, da sie infolge der eingetragenen kristallographischen Daten vom Leser leicht diskutiert werden können.

Gleicherweise sollen hier kurz behandelt werden die Figuren 26—28, die sich auf ein vorgeschrittenes Stadium der Lösungskörper beziehen. Bei ihnen allen tritt die starke Vereinfachung heraus, die sich gegenüber den vorhin geschilderten Bildern eingestellt hat. Fig. 26 ist eine ebene Aufnahme mit Polarstellung des Würfels, Fig. 27 eine gleiche mit einer Normalen auf das Rhomben-

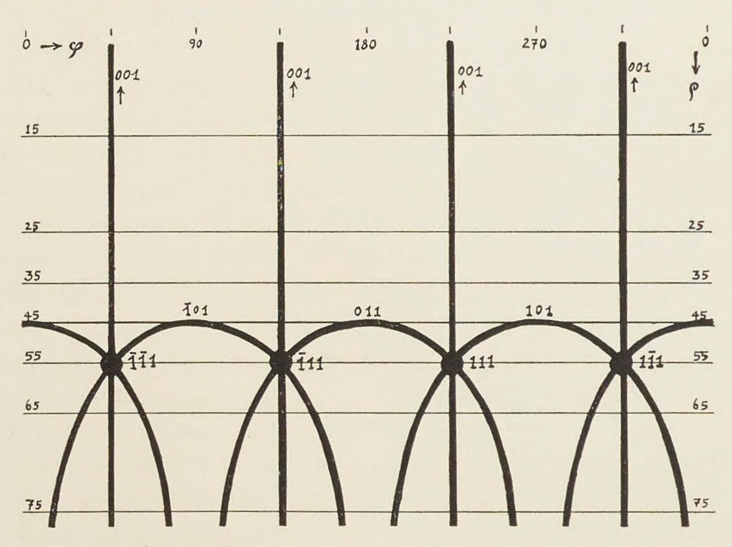


Fig. 30. Schematische Zeichnung der Hauptzonen zu Fig. 29.

dodekaeder, Fig. 28 mit einer Normalen des Oktaeders in der Achse des Instruments.

Den Vergleich eines Zwischen- und eines Endstadiums sollen die Figuren 29 a und b gewähren, deren erstere die Erscheinung darstellt, wie sie sich an dem verrundeten {110}-Lösungskörper zeigt, während Fig. 29 b die des Pyramidenwürfels repräsentiert. Zur Übersicht der Flächenpositionen diene das Schema der Fig. 30. Die Fig. 31 Taf. XII stellt eine Zylinderaufnahme mit einer Fläche von {111} polar vor, die Fig. 32 eine solche mit {110} polar, beide im Endstadium des Lösungskörpers. Schließlich ist Fig. 33 von allgemeinerem Interesse, da sie die schon angegebenen morphologischen Anomalien aufzeigt: von den Würfelsymmetrieebenen in der Figur zeigen sich als Medianebenen drei deutlich, während die dazu senk-

rechte jeweils fehlt. Natürlich gibt eine solche Erscheinung keine Veranlassung, an der Holoedrie des Spinells zu zweifeln.

d) Vergleich der Verfahren mittels des Zweikreisgoniomters und des Reflektographen.

Es ist hier der gegebene Ort, einmal die beiden goniometrischen Verfahren zum Studium von Lösungskörpern, nämlich die bekannte Beobachtungsmethode mittels des zweikreisigen Goniometers und das von S. Rösch in die Praxis der Kristallographie eingeführte Reflektographenverfahren zu vergleichen. Erstere Methode hat im allgemeinen den Vorzug, die Winkelablesungen genauer, nämlich bis auf eine Minute, und eventuell noch Teile davon, bestimmen zu können, was bei der reflexphotographischen Methode nur bei einem unhandlichen Abstand zwischen auffangender Fläche und Untersuchungsobjekt möglich wäre. Man begnügt sich bei ihr mit einer Meßgenauigkeit von $\frac{1}{4}^{0}$, was bei Lösungskörpern übrigens auch ausreicht. Andererseits liegen bei ihr die Vorteile einer sehr schnellen Festlegung der Gesamtheit aller Reflexe vor, da eine Einzelaufnahme nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, und man für das ganze Objekt mit wenigen Bildern auskommt. Von großem Vorteil ist weiterhin die Summation der Lichteffekte, während bei der Beobachtung mit dem Auge diesem die schwachen Lichtscheine entgehen. Die Ermüdung des Gesichtssinnes fällt beim photographischen Verfahren fort. Mittels der zur quantitativen Ausnutzung der Methode von S. Rösch konstruierten Schemata lassen sich die Winkelwerte und der Zonenverband leicht erkennen. Die Vergleichung der Resultate beider Methoden in obigen Beispielen ergab sehr gute Übereinstimmung der allgemeinen Verhältnisse, hinsichtlich der feineren Details und zarteren Strukturen erwies sich das photographische Verfahren als weiter reichend. Bezüglich der in allen größeren Lichtfeldern sichtbaren Feinstruktur der Reflexe ist eine über die Natur der zugehörigen Oberflächenelemente allgemein aufklärende Untersuchung seitens des Autors der photographischen Methode noch wünschenswert.

VII. Spezifisches Gewicht.

Von früheren Bearbeitern der synthetischen Spinelle gibt H. Michel (l. c.) ein spezifisches Gewicht von 3,628—3,660 an, für einen dunkelgrünen, bei künstlichem Lichte braunroten Spinell

3,626—3,68. R. Brauns (l. c.) erwähnt für einen hellblauen Spinell der Zusammensetzung $Mg\,O\,.\,3\,Al_2\,O_3$ (mit noch einem kleinen Überschuß über $3\,Al_2\,O_3$ hinaus) ein spezifisches Gewicht von 3,62 bei 14° C. Es sei hier auch noch der betreffende Wert für einen Ceylonischen Edelspinell genannt, dessen Bestimmung ich Herrn Dr. v. Philipsborn verdanke; mittels Clerici'scher Lösung fand der Genannte das spezifische Gewicht des Kristalls zu 3,585 bei 19° C.

Dank der Mitteilung von Ergebnissen chemischer Analysen seitens der Bitterfelder Werke konnte hier eine systematische Untersuchung der spezifischen Gewichte einer chemisch festgestellten Reihe künstlicher Spinelle vollzogen werden. Es wurde dabei mit größter Sorgfalt das pyknometrische Verfahren angewandt, das Material in Steinmörsern in feine Splitter zerschlagen und durch Sieben von Staub, sowie durch einen Magneten von etwaigen Eisenteilen befreit. Um benetzungsschädliche Fetteile zu entfernen, wurde das Pulver mit heißem Alkohol gewaschen und zwecks Ausschaltung von Luftbläschen mit destilliertem Wasser ausgekocht. Zudem wurde es im Pyknometer solange geschüttelt, bis auch mit der Lupe keine Bläschen mehr zu erkennen waren. Die Dichtebestimmung wurde auf Wasser von 4° reduziert. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 2.

Nr:	chem. Zus.	Mol. Gew.	Mol.-% Mg O	Gew.-% Mg O	Farbe	D	D Mittel	Δ
1	$Mg\,O\,.\,Al_2\,O_3$	142,58	50,0	28,31	farblos	3,577	3,5775	0,001
					farblos	3,578		
2	$Mg\,O\,.\,1{,}74\,Al_2\,O_3$	218,22	36,50	18,495	farblos	3,604	3,604	0,000
					farblos	3,604		
3	$Mg\,O\,.\,3{,}3\,Al_2\,O_3$	381,09	23,26	10,59	farblos	3,622	3,6205	0,003
					blau	3,619		
4	$Mg\,O\,.\,4\,Al_2\,O_3$	449,24	20,00	8,98	farblos	3,626	3,625	0,002
					farblos	3,624		

Man erkennt, daß die Streuung der Bestimmungen am selben Material sehr gering ist, so daß die Angaben als auf die 2. Dezimale genau angesehen werden können, die Schwankungen bezüglich der 3. Dezimale betragen höchstens drei Einheiten. Man kann den Werten mithin gutes Vertrauen entgegenbringen.

Es lagen mir auch einige Untersuchungen des spezifischen Gewichtes an synthetischen Spinellen vor, welche auf dem Bitterfelder Werke gemacht wurden. Die Ergebnisse stimmen mit den unseren überein.

Trägt man die Daten der obigen Tabelle 2 in ein Diagramm ein, wie es in Fig. 34 unter Anwendung der Molekularprozente für Mg O geschehen ist, so ergibt sich die eingezeichnete fast geradlinige Kurve, zum Zeichen der Regelmäßigkeit, die den Verhältnissen zugrunde liegt.

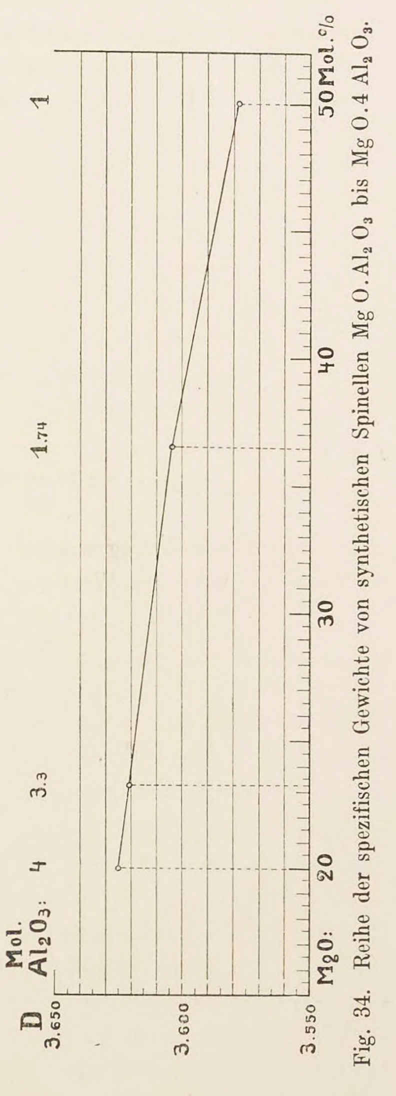


Fig. 34. Reihe der spezifischen Gewichte von synthetischen Spinellen Mg O . Al_2O_3 bis Mg O . 4 Al_2O_3.

Die sich stetig wandelnde Art im Gange der sp. Gew. von dem einen Endglied MgO . Al_2O_3 bis zu der Mischung MgO . Al_2O_3 . 3 Al_2O_3 machte einer kleinen Unregelmäßigkeit Platz, sofern der Überschuß an Tonerde über 3 Moleküle hinaus gesteigert wurde. Es tritt das in den Werten für die sp. Gew. dadurch heraus, daß sie mit dem Material auch derselben Birne ein wenig schwanken. Es seien dafür als Beispiel folgende Zahlen gegeben:

Es wurden gefunden bei Mg O . 5 Al_2O_3 die sp. Gew. = 3,627 und 3,620.

Dem entspricht die Fig. 35. Man erkennt aus ihr eine Gabelung der Linienführung; der eine Wert zeigte in weiteres Ansteigen auf 3,627, der andere ein Absinken auf die frühere Zahl 3,62, die etwa der Zusammensetzung eines Spinells der Formel MgO . 3,3 Al_2O_3 entspricht. Es hat sich offenbar hier eine Aufspaltung vollzogen, auf deren Wesen in den Kapiteln X—XII näher eingegangen ist.

Schließlich ist auch eine Kristallisation von $MgO . 10 Al_2O_3$ zu erwähnen. Sie hat nicht mehr das schöne klare Aussehen der Spinelle mit einem Überschuß bis zu $4 Al_2O_3$, ist vielmehr trübe, steinig und von rötlichgelber Farbe. Es handelt sich bei ihr wesentlich um Korund (Fig. 36 Taf. XV).

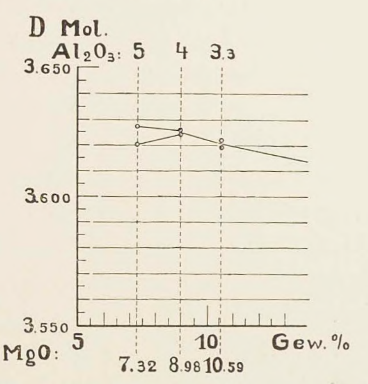


Fig. 35. Reihe der spezifischen Gewichte von synthetischen Spinellen $MgO.3,3 Al_2O_3$ bis $MgO.5 Al_2O_3$.

Diese α-Art der Kristallisation tritt durch die optische Untersuchung nach der Einbettungsmethode leicht heraus; es wurde dabei auch darauf Bedacht genommen, die Substanz auf ihren Charakter ob α- oder β-Tonerde, zu prüfen. Die Einbettung der Proben in Monobromnaphthalin ($n_D = 1{,}657$) ergab einen Wert über den des β-Korundes ($\omega_D = 1{,}68$, $\varepsilon_D = 1{,}64$) hinaus; in Methylenjodid ($n_D = 1{,}74$) erwies sich die Probe noch stärker brechend als selbst diese Flüssigkeit, also kommt nur α-Korund in Frage.

VIII. Optische Verhältnisse.

a) Absorption.

Das Material der synthetischen Spinellreihe von $MgO . Al_2O_3$ bis $MgO . 5 Al_2O_3$ ist an sich farblos. Bei den mir von den Bitterfelder Werken zur Verfügung gestellten Kristallisationen war dies auch zum großen Teil der Fall; andererseits handelte es sich um Spinelle der obenerwähnten Zusammensetzungen mit Zutaten kleiner Mengen färbender Stoffe. Um eine grünliche Tönung zu erzeugen, wird Chromoxyd verwendet und für die besonders schönen bläulichen Färbungen Kobaltoxyd benutzt; für die tiefblauen Varietäten dienen größere Mengen des letzteren Oxydes. Auf die

Brechungsquotienten sind die stets in sehr geringer Menge vorhandenen Farbzusätze ohne merklichen Einfluß.

Die Färbung natürlicher Spinelle hat O. WEIGEL[1] in einer schönen Arbeit genau untersucht. Über die spektrale Durchlässigkeit der synthetischen Spinelle liegen bisher nur qualitative Angaben vor. Um auch zahlenmäßige Daten zu gewinnen, wurden Messungen mit dem GOLDBERG'schen Spektrodensographen[2] des Dresdener Ica-Werkes unternommen, deren Ergebnis für einen hellblauen (1), einen tiefblauen (2) und einen grünen „alexandritartigen" Bitterfelder Kristall in der Tabelle 3 aufgeführt ist.

Extinktionskoeffizienten E
von synthetischem Spinell.

1. blaßblau, $MgO . 3{,}5\, Al_2O_3$, d = 2,00 mm.
2. tiefblau, $MgO . Al_2O_3$, d = 2,47 mm.
3. grün (alexandritisch), $MgO . 3\frac{1}{3}\, Al_2O_3$, d = 2,75 mm.

Tabelle 3.

λ	E_1	E_2	E_3	Tr_1	Tr_2	Tr_3
700	0,92	0,93	0,83	0,12	0,12	0,15
650	0,99	1,52	1,07	0,10	0,03	0,08
600	0,93	1,61	1,34	0,12	0,02	0,05
550	0,87	1,20	1,22	0,13	0,06	0,06
500	0,60	1,00	1,00	0,25	0,10	0,10
450	0,50	0,95	1,41	0,32	0,11	0,04
400	0,48	0,98	1,38	0,33	0,10	0,04

Der an dritter Stelle genannte Spinell hat insofern ein alexandritisches optisches Verhalten, als er bei heller Tagesbeleuchtung ein stumpfes Grün zeigt, bei Lampenlicht hingegen eine blutrote Farbe hat[3].

[1] O. WEIGEL, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XLVIII. 274—309. 1921.

[2] Beschrieben von E. GOLDBERG, MELLIAND's Textilberichte 1927. Nr. 5, auch von F. RINNE u. S. RÖSCH, dies. Jahrb. Beil.-Bd. LVII. A. 823. 1927.

[3] In der Hinsicht sei noch vermerkt, daß der Spektralverlauf der Durchlässigkeit des alexandritischen Spinells analog, wenn auch weniger drastisch ist, wie bei dem „Dunkelrotgrün nach E. KÖNIG" genannten Farbstoff. S. RÖSCH hat den Farbverlauf dieser Substanz für den Fall wachsender Schicht-

Es sind die Werte der Extinktionskoeffizienten E, sowie die daraus errechneten Durchlässigkeiten Tr angegeben; sie stehen in der Beziehung

$$Tr_\lambda = 10^{-E_\lambda \cdot d}$$

Die Werte sind auch in der Fig. 37 eingetragen. In ihr bekunden die Kurven 1 und 2 eine große Durchlässigkeit im kurzwelligen Teile des Spektrums und im Gegensatz dazu eine starke Absorption in der anderen Spektrenhälfte, also für Rot und Gelb. Kurve 1 gibt den Umstand deutlich wieder, daß es sich bei ihr um eine hellere Varietät als bei 2 handelt, da ihre betreffenden Ordinatenwerte gegenüber letzteren höher liegen. Bei Kurve 2 stehen weiter-

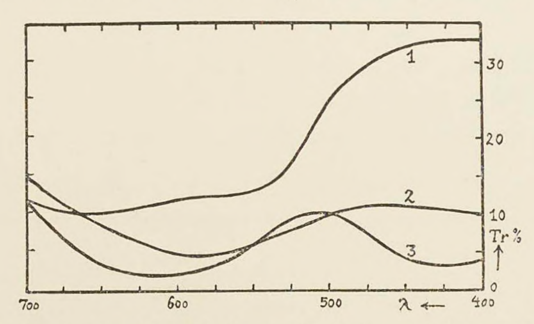


Fig. 37. Spektrale Durchlässigkeit von blaßblauem (1), tiefblauem (2) und grünem, alexandritischen (3) synthetischen Spinell.

hin die Ordinaten von Blau und Gelb in relativ größerem Verhältnis als bei 1, was auf eine reinere Farbe hinweist. Beim alexandritartigen Spinell (3) ist es von Bedeutung daß Kurve 3 eine zweifache Maximaldurchlässigkeit bei λ 700 $\mu\mu$ und bei λ 500 $\mu\mu$ zeigt. Im Tageslicht kommt im wesentlichen das grüne Gebiet zur Geltung; im Lampenlicht, in dem die kurzwelligen Strahlen meist weniger intensiv vertreten sind, überwiegt das rote Feld. Das Licht der Bogenlampe verhält sich etwa wie Tageslicht. Von eigenartigem Einfluß auf die Farbe ist bei diesem Spinell im übrigen die Dicke der durchstrahlten Schicht, insofern sich an dünnen Platten bei Tageslicht und Lampenlicht der geschilderte

---

dicke berechnet und graphisch vermerkt. Danach ist bei dünner Schicht des Stoffes ein lebhaftes Grün zu sehen; bei stärker werdender Dicke des Präparates geht es über fahles Gelb in spektrales Endrot über. Vgl. S. Rösch, Physik. Zeitsch. **29**. 83. 1928.

Wechsel im Farbenton geltend macht, bei dickeren Platten der Stein aber auch bei Tageslicht in der Durchsicht rot erscheint. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, daß das rote Durchlaßgebiet in der Fig. 37 eine etwas größere Ordinatenhöhe hat als das grüne.

b) Lichtbrechung.

Von früheren Angaben hinsichtlich der Brechungsquotienten synthetischer Spinelle ist hier zu erwähnen, daß H. Michel einen Wert von etwa 1,73 angibt und R. Brauns in seiner zitierten Veröffentlichung einen Spinell der Zusammensetzung $MgO . Al_2O_3 . 2 Al_2O_3$ (mit noch geringem Überschuß über $2 Al_2O_3$ hinaus) optisch folgendermaßen kennzeichnet: n (Na) = 1,7269 ± 0,0005; n (Rotfilter, Li) = 1,7231; n (Grünfilter, Tl) = 1,7356 ± 0,001.

Im voraus sei vermerkt, daß sich diese Zahlen der nachstehenden Reihe gut eingliedern.

Zur Feststellung der Brechungsquotienten durch die Serie der chemischen Variationen der in Rede stehenden synthetischen Spinelle hindurch wurde die Prismenmethode benutzt. Als Apparat diente ein großes Fuess'sches Goniometer Nr. I mit Ablesungsmöglichkeit bis auf 1 Sekunde. Als Lichtquelle wurde eine Quecksilberlampe verwandt, deren Strahlung durch einen Monochromator zerlegt und hinsichtlich der Lichtsorten λ 623,4 (rot), 578,0 (gelb), 546,1 (grün), 491,6 (blaugrün), 435,9 (violett) ausgenutzt wurde. Dank dem angewendeten Präzisionsinstrument und der guten Beschaffenheit des Materials kann die 4. Dezimale für n noch als zuverlässig gelten.

Die Tabelle 4 (s. S. 76) gibt die gewonnenen Werte der Brechungsquotienten n an; p ist das Verhältnis $Al_2O_3 : MgO$.

In Kurvenform (Fig. 38) tritt die schöne Regelmäßigkeit der optischen Verhältnisse besonders gut heraus. Es sind in der Zeichnung auch die Werte für MgO eingetragen, was für den Korund des Maßstabes wegen nicht gut möglich war. Der Leser findet die in Betracht kommenden Daten in der Fig. 39, die im übrigen einen vergleichenden Überblick liefert hinsichtlich der Brechungsquotienten einer Anzahl anderer interessierender Substanzen, nämlich von Quarz, Schwerflintglas, Toluylenol, Zirkon und Diamant.

Zur näheren Erläuterung der in obigen Zahlen niedergelegten optischen Befunde sei folgendes bemerkt.

Tabelle 4. Optische Messungen an synthetischem Spinell.

p =	λ_{Hg}	n	p	λ_{Hg}	n	p	λ_{Hg}	n	Farbe
0,833	623,4	1,71649	1,62	623,4	1,72082	3,5	623,4	1,72461	rot
	578,0	1,71944		578,0	1,72334		578,0	1,72717	gelb
	546,1	1,72132		546,1	1,72556		546,1	1,72945	grün
	491,6	1,72625		491,6	1,73008		491,6	1,73398	blau
	435,9	1,73330		435,9	1,73725		435,9	1,74086	violett
1,00	623,4	1,71615	1,75	623,4	1,72143	4,0	623,4	1,72582	rot
	578,0	1,71889		578,0	1,72393		578,0	1,72836	gelb
	546,1	1,72119		546,1	1,72600		546,1	1,73043	grün
	491,6	1,72548		491,6	1,73075		491,6	1,73507	blau
	435,9	1,73221		435,9	1,73748		435,9	1,74207	violett
1,10	623,4	1,71650	2,0	623,4	1,72261	5,0	623,4	1,72612	rot
	578,0	1,71916		578,0	1,72512		578,0	1,72876	gelb
	546,1	1,72134		546,1	1,72703		546,1	1,73090	grün
	491,6	1,72620		491,6	1,73131		491,6	1,73551	blau
	435,9	1,73288		435,9	1,73840		435,9	1,74280	violett
1,25	623,4	1,71783	3,0	623,4	1,72412	blauer	623,4	—	rot
	578,0	1,72037		578,0	1,72640		578,0	1,72862	gelb
	546,1	1,72257		546,1	1,72858	Spinell	546,1	1,73073	grün
	491,6	1,72740		491,6	1,73270		491,6	1,73508	blau
	435,9	1,73442		435,9	1,74012		435,9	1,74202	violett

Man erkennt, daß die Brechungsquotienten mit wachsendem Al_2O_3-Gehalt sich zu höheren Zahlen unter Innehaltung einer Parallelität der Dispersionskurven verschieben und damit mehr und mehr an die Werte des starkbrechenden Korundes heranrücken, dessen Dispersionskurven, wie aus Fig. 39 zu ersehen ist, denen der synthetischen Spinelle parallel verlaufen.

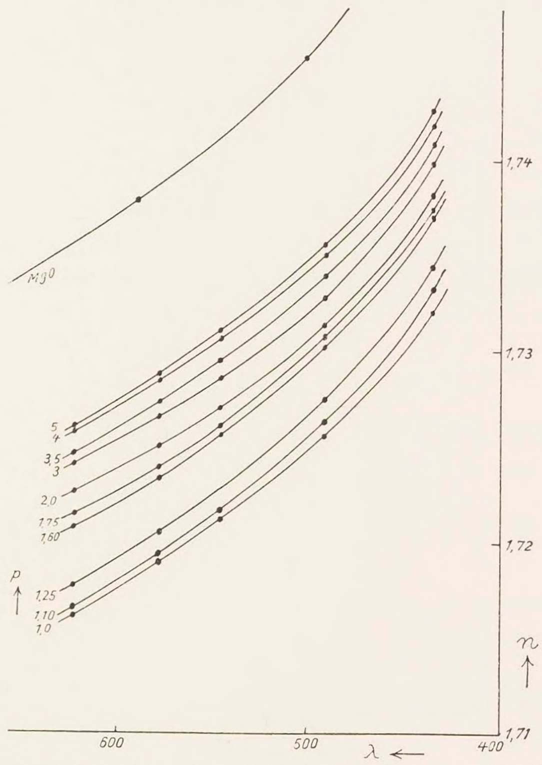


Fig. 38. Zusammenstellung der Dispersionskurven von synthetischen Spinellen und von Periklas.

Auch die Werte der Brechungsquotienten des Periklas (Mg O) liegen, wie die Fig. 38 zeigt, höher als die der in Rede stehenden Spinelle. Es ist das ein beachtenswertes Moment, insofern danach die optischen Werte des aus Mg O und Al_2O_3 bestehenden Spinells nicht Zwischenstufen zwischen denen des Mg O und α-Al_2O_3 sind. Wohl aber liegen sie zwischen den Werten von Mg O und β-Al_2O_3. Für den Periklas gilt $n_{587,6} = 1,738$, für β-Korund $\omega = 1,68$; $\varepsilon = 1,64$.

Die Werte für das reguläre γ-Al_2O_3 sind nicht bekannt.

Hinsichtlich der Dispersion der Brechung beim synthetischen Spinell stellen sich die Verhältnisse so dar, wie es die Tab. 5 zahlenmäßig für die extremen Fälle Mg O . $Al_2 O_3$ und Mg O . 5 $Al_2 O_3$ ver-

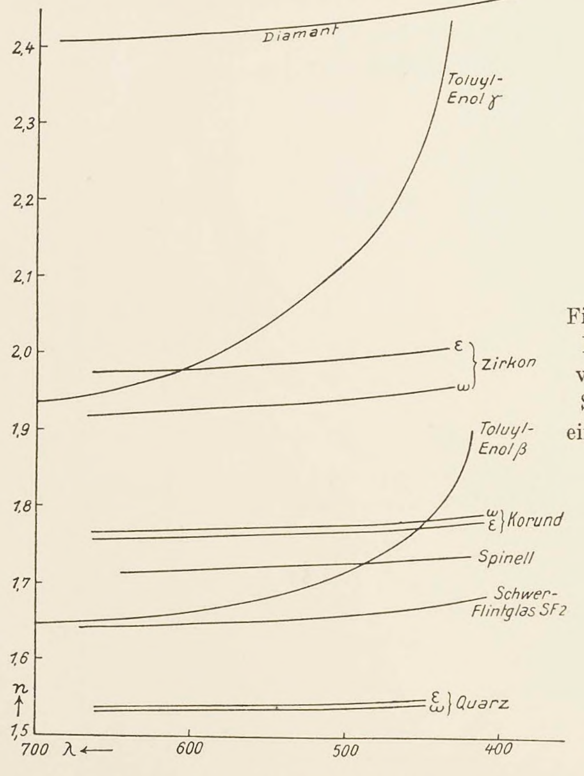


Fig. 39. Vergleich der Dispersionskurven von synthetischem Spinell mit denen einiger anderen Substanzen.

merkt. Es bedeuten in dieser Zusammenstellung p das Verhältnis $Al_2 O_3$: Mg O und ν den Abbe'schen Wert der relativen Dispersion $\frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$, sowie $n_F - n_C$ die mittlere Dispersion.

Tabelle 5.

λ	Linie	n	p	ν	$n_F - n_C$
656,3	C	1,7143			
589,3	D	1,7182	1,0	60,86	0,0118
486,1	F	1,7261			
656,3	C	1,7243			
589,3	D	1,7280	5,0	61,70	0,0118
486,1	F	1,7361			

Zum Vergleich mögen hier noch angeführt werden die analogen Zahlen einiger anderer Körper[1]:

Tabelle 6.

Substanz	n_D	ν	$n_F - n_C$
Diamant	2,4175	56,7	0,0250
Quarz	1,5442	69,8	0,0078
Kronglas K_3 (SCHOTT)	1,5181	59,0	0,0088
Flintglas F_2 (SCHOTT)	1,6199	36,3	0,0171
Wasser	1,3333	55,6	0,0060

c) Brillantschliff des Spinell.

In Hinblick auf die Edelsteinnatur der synthetischen Spinelle ist es nicht uninteressant, zu untersuchen, ob sie sich zum Brillantschliff eignen. In der Hinsicht sei Bezug genommen auf die

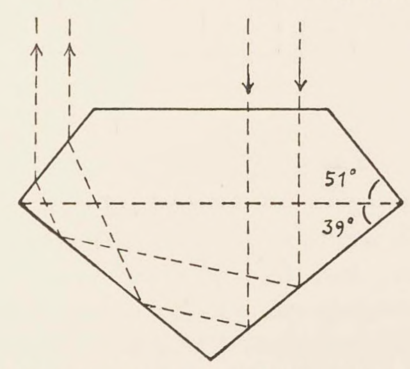


Fig. 40. Schematischer Strahlengang und Maßverhältnisse für einen Idealbrillanten aus Spinell.

Arbeiten von A. JOHNSEN[2] und S. RÖSCH[3], wonach die Möglichkeit des in Rede stehenden Schliffes bedingt wird durch die völlige Reflexion des einfallenden Lichtes an den unteren Facetten des Steines. Bei abnehmenden Brechungsquotienten ist nach S. RÖSCH eine untere Grenze für die Erfüllung dieser Bedingung gesetzt durch den Wert von n ungefähr = 1,58.

[1] Eine ausführlichere Zusammenstellung s. ROSENBUSCH-WÜLFING, Mikrosk. Physiogr. I. **1**. 360. 1924.

[2] A. JOHNSEN, Sitzber. Berliner Akad. Phys.-math. Kl. 1926. 322.

[3] S. RÖSCH, Zt. f. Krist. **65**. 46. 1927.

Dieser Bedingung ist für den Spinell noch gut genügt. Man erkennt das am besten aus folgender vergleichenden Zusammenstellung und aus der Zeichnung Fig. 40, die für den Spinell die ideale Schleifform zeigt.

Tabelle 7.

Material	n	Total-refl.-Winkel	Tafel-durch-messer	Höhe des Ober-teils	Höhe des Unter-teils	Ge-samt-Höhe	Neigung der Hauptfacett. oben	Neigung der Hauptfacett. unten
Diamant . . .	2,42	24,5°	56 %	19 %	40 %	59 %	41,1°	38,5
Zirkon	1,95	30,9	59	22	40,7	63	47,0	38,8
Korund . . .	1,77	34,5	60	24	40,9	63	50,2	38,9
Spinell p = 5,0	1,73	35,3	60,5	24,6	41,0	65,6	51,0	39,0
„ p = 1,0	1,72	35,6	60,5	24,7	41,0	65,7	51,2	39,0
Topas, Flintglas	1,63	37,8	61	26	41,1	67	53,0	39,1
Quarz	1,54	40,5	—	—	—	—	—	—

Die %-Zahlen sind bezogen auf den Rondistdurchmesser = 100.

d) Sekundäre Doppelbrechung.

Schon H. Michel machte darauf aufmerksam, daß die synthetischen Spinelle starke Spannungsdoppelbrechung mit fleckigem Auslöschen zeigen. Auch R. Brauns spricht sich im selben Sinne aus und berichtet, daß die optischen Anomalien sich am oberen dicken Ende der Schmelzform am stärksten bemerkbar machen, und zwar in der Art wie bei schnellgekühlten Gläsern; an den Ecken steigen die Interferenzfarben bis zum Rot der 2. Ordnung.

Entsprechende Erscheinungen traten auch bei dem von mir untersuchten Material auf, und zwar war mehr oder minder starke Doppelbrechung (natürlich besonders deutlich an dicken Stücken) schon am reinen $Al_2O_3 . MgO$ zu sehen, was erweist, daß die Anomalien nicht etwa lediglich vom Überschuß an Al_2O_3 abhängen. Wie schon R. Brauns vermerkt, wird die in der Fabrikpraxis vollzogene schnelle Abkühlung der Kristallisation damit zusammenhängen. Zur näheren Kennzeichnung der von mir an dem alexandritischen Spinell studierten optischen Anomalie sei hier Fig. 41 dargeboten. Der Einfluß der Begrenzungselemente (hier Flächen von {001} und {110}) tritt deutlich hervor.

V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde (l. c.) erwähnen an dem von ihnen im Azetylen-Sauerstoff-Gebläse geschmolzenen Gemisch von 95 Gew.-% Tonerde und 5 Gew.-% Magnesia gleichfalls optische Anomalien.

Es sei hier auch noch vermerkt, daß sich Stellen besonders starker Polarisation oft an den Enden von Sprüngen zeigen. Es erscheint dort zwischen gekreuzten Nicols ein verhältnismäßig kräftiges, mehr oder minder regelmäßiges Spannungskreuz (Fig. 42 Taf. XV). Man beobachtet ähnliche Umstände leicht bei Rissen in schnell gekühlten Glasscheiben[1].

Andererseits deuten bestimmte Umstände darauf hin, daß ein Überschuß an Al_2O_3 mit der sekundären Doppelbrechung

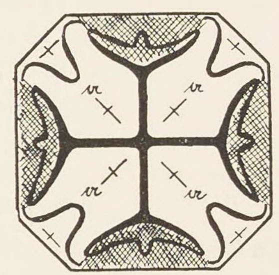


Fig. 41. Optische Anomalie an synthetischem Spinell. Querschnitt einer alexandritischen Spinellbirne mit 3,3 Al_2O_3.

zusammenhängt. Man erkennt bei den tonerdereicheren Materialien zunächst ein eigentümliches feinstreifiges, an zartes Mikroklingefüge erinnerndes System (Fig. 43 Taf. XVI), das sich beim weiteren Anwachsen des Tonerdeüberschusses kräftiger auswirkt. Durch die feinzügigen Streifen ziehen sich mit der Plattenstellung wechselnd gewundene Auslöschungsbänder hin, wie das die Fig. 43 gleichfalls erläutert. Erreicht der Tonerdeüberschuß 3 oder gar 4 Moleküle auf 1 Mg O, so findet man bei der orthoskopischen Betrachtung zwischen gekreuzten Nicols in den Dünnschliffen zarte schmale gewundene, ziemlich kräftig doppelbrechende Streifen (Fig. 44 Taf. XVI). Ihre Auslöschungsrichtungen schließen sich im allgemeinen nicht der Längsrichtung der fadenförmigen Züge an, verlaufen viel- mehr meist schräg dazu; sie wechseln auch im selben Streifen ihre Lage in einer Weise, die diese wie gedrillt

[1] F. Rinne, Centralbl. f. Min. A. 1927. 177.

erscheinen läßt. Im allgemeinen ist die Längsrichtung optisch negativ, doch kommen auch kürzere oder längere Teilstücke von positivem Charakter an den Fäden vor.

Diese mehr oder minder scharf sich zwischen gekreuzten Nicols heraushebenden bandförmigen Partien machen zunächst den Eindruck von Einschlüssen bezw. Ausscheidungen, wobei man natürlich besonders an Korund denkt. Indes besteht diese Vorstellung nicht zu Recht, da die Brechungsverhältnisse der Streifen mit denen des Spinelluntergrundes praktisch übereinstimmen. Ohne Anwendung der gekreuzten Nicols und ohne den hierdurch bemerkbaren Doppelbrechungseffekt ist von ihnen nichts zu erkennen. Damit gewinnt die Erscheinung wohl ein besonderes Interesse. Ich bin geneigt, sie lediglich als Zonen starker optischer Anomalie auf dem mehr breitflammig und streifig polarisierenden Untergrunde des Spinells anzusehen. In dem Sinne gleichen die wirrmaschig angeordneten Züge in ihrem Verlauf den Sprüngen, die man beim Abschrecken von erhitzten Glasscheiben erhält. Bei letzteren hat sich die Spannung durch die Sprünge gelöst, während sie beim Spinell zu einem hohen Stadium angewachsen, aber noch nicht durch Risse ausgeglichen ist.

IX. Röntgenographische Verhältnisse in Beziehung zum Tonerdeüberschuß synthetischer Spinelle.

In feinbaulicher Hinsicht hat der vorliegende Fall einer Spinellsubstanz $Mg\,O \,.\, Al_2\,O_3$ mit einem bis zu vier Mol gehenden Überschuß von $Al_2\,O_3$ ein großes Interesse. Der in Rede stehende Mehrbestandteil ist u. d. M. nicht zu erkennen. Auch bei ultramikroskopischer Betrachtung entsprechender Präparate treten keine diskreten Beugungszentren auf. B. Lange vom Dahlemer K. Wilhelminstitut für Silikatforschung hatte die Güte, Proben des Spinells in der Hinsicht zu untersuchen. Es ergab sich, daß polierte Würfel des Materials einen nur äußerst schwachen, blutroten, nicht auflösbaren Tyndallkegel lieferten.

Es taucht naturgemäß die Frage auf, wie der Überschuß an $Al_2\,O_3$ aufzufassen ist. Im Verfolg der Angelegenheit wurden Serien von röntgenographischen Aufnahmen an den synthetischen Spinellen gemacht und deren Glieder untereinander in Beziehung gesetzt. Weiterhin sind auch Spektren der Teilsubstanzen $Mg\,O$ und $Al_2\,O_3$ berücksichtigt.

a) Lauediagramme und Drehspektrogramme.

Es sei die Annahme einer röntgenographischen Wirksamkeit des Überschusses zunächst durch Betrachtung von Lauediagrammen kontrolliert. In Fig. 45 Taf. XVII ist eine solche Aufnahme an einem Normal-Edelspinell von Ceylon hinsichtlich einer Oktaederfläche dargestellt. Dem Bilde gleicht das Lauebild des synthetischen Spinells $MgO \cdot Al_2O_3$ und überraschenderweise aber auch das der Spinelle mit Überschuß an Al_2O_3 (Fig. 46/47). Die zunächst wohl zu erwartende merkliche Verschiedenheit der Lauediagramme von Spinellen mit beigemischtem Al_2O_3 gegenüber dem Normalspinell besteht also in Wirklichkeit bei diesen Diagrammen nicht. Bei den Laueaufnahmen an Präparaten nach {100} ist es nicht anders (Fig. 49/50 Taf. XIX). Zwar findet man beim synthetischen Spinell oft eine Verdoppelung oder Vervielfachung der einzelnen Lauepunkte (Fig. 47/48); das hängt indes lediglich mit dem mehr oder minder weitgehenden Nichtparallelismus der Spinellteile zusammen, welche den großen Birnenkörper ausmachen. Schleift man eine Platte, welche aus einem solchen Mosaikkristall hergestellt ist, auf eine kleinere Dicke herunter, so vereinfacht sich gelegentlich das Lauediagramm durch Verringerung der früheren Vielfältigkeit, was auf die Wegnahme einer Partie zurückzuführen ist, die vorher eins der Systeme von Lauepunkten erzeugt hat. Auch wechseln in der Hinsicht die Diagramme je nach der Lage der durchstrahlten Stelle auf einer und derselben Platte.

Die Drehspektrogramme zeigten hinsichtlich der Position der Spektrallinien gleichfalls keine sicheren Unterschiede zwischen reinem Spinell und den Kristallisationen mit Tonerdeüberschuß; bemerkenswert ist indes, daß alle Spektralstreifen der überschußreichen Spinelle einen auffallend kräftigen Untergrund, der durch das allgemeine Spektrum gebildet wird, aufweisen.

b) Debye-Scherrer-Diagramme.

Die Debye-Scherrer-Diagramme sind im vorliegenden Falle besonders wertvoll, da sie auch auf die von Ulrich aufgefundene, hochdisperse γ-Modifikation der Tonerde angewandt werden konnten, die nach V. M. Goldschmidt und seinen Mitarbeitern in den Spinellen mit Tonerdeüberschuß in fester Lösung enthalten ist. Daher sei zur Kennzeichnung dieser Substanz zunächst folgendes über sie vermerkt.

Die γ-Tonerde wurde im vorliegenden Falle durch Erhitzen von Ammonalaun hergestellt. Dabei dürfen 1220° nicht überschritten werden. Erhitzt man diese γ-Tonerde nämlich über 1220° hinaus, so wandelt sie sich in α-Tonerde (den Korund) um. Eine von Dr. Espig aufgenommene Wärmetönungskurve (Fig. 51) erläutert die einschlägigen Umstände; sie zeigt, daß bei ca. 1220° eine starke exotherme Reaktion einsetzt. Nach dem Aufhören dieses Vorganges ging die Temperatur wieder auf die durch die Heizung bewirkte Höhe zurück, um dann in gleichmäßigem Anstieg der Höchsttemperatur des Ofens sich zu nähern. Die verwandte γ-Tonerde war jetzt etwas zusammengebacken und kreidig

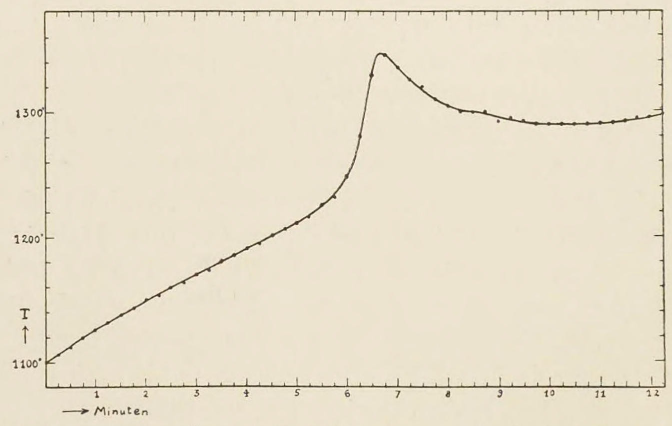


Fig. 51. Wärmetönungskurve beim Erhitzen von γ-Al_2O_3 (aus Ammonalaun hergestellt).

geworden. Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß nunmehr Korund vorlag.

Interessanterweise bemerkt Dr. Espig, daß ein Zusatz von 1% Chromoxyd die Wandlung γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ um 60° herabsenkt, also schon bei 1160° geschehen läßt. Es ist dabei zu sehen, daß der grüne Farbton in einen rötlichen umschlägt.

Als weiterer röntgenographisch wichtiger Umstand sei hier noch die ungemein große Dispersität der auf dem angegebenen Wege hergestellten γ-Tonerde erwähnt. Die außerordentlich starke Oberflächenentfaltung der Substanz tritt z. B. mittels einer alkoholischen Helianthin-Lösung gut heraus, und zwar wurde die orangerote Flüssigkeit mit einer kleineren Probe γ-Al_2O_3 geschüttelt

und alsdann die Sedimentation abgewartet. Es zeigte sich, daß der Tieforange-Farbton der Lösung in Gelb übergegangen, hingegen das Sediment deutlich gelb angefärbt war. Die gleiche Farbe ließ sich herstellen durch Verdünnen der Ausgangslösung für sich; es war dazu ein beiläufig achtfacher Alkoholzuschuß nötig. Setzt man der Flüssigkeit, auf deren Boden das angefärbte γ-Al_2O_3 ruht, Alkohol zu, so wird im Verlauf einiger Stunden eine, indes nicht völlige Farbentziehung am γ-Al_2O_3-Bodensatz be obachtet. Ähnlich, aber nicht so ausgeprägt, vollziehen sich Adsorptionen am γ-Al_2O_3 bei Benutzung von Chrysoidin und Kristallviolett in alkalischer Lösung.

Die Zusammenstellung des Debye-Scherrer-Diagramms der γ-Tonerde mit dem des Normalspinells erweist ohne weiteres einen übereinstimmenden röntgenographischen Spektrentypus Fig. 52, (Taf. XX/XXI). Unterschiedlich ist vor allem, daß die Linien 400 u. 440 beim γ-Al_2O_3 gegenüber den anderen Linien größere Intensitäten besitzen als die gleichen Spektrallinien im Vergleich zu den übrigen im Spinelldiagramm[1]. Es liegt also hier der sehr merkwürdige Fall vor, daß zwei chemisch verschieden zusammengesetzte Stoffe sehr ähnliche röntgenographische Spektren liefern. Es kommt hinzu, daß auch die Debye-Scherrer-Diagramme der Spinelle mit Tonerdeüberschuß (bis $MgO \cdot 5\,Al_2O_3$) keinen sichtbaren Unterschied gegenüber dem von $MgO \cdot Al_2O_3$ aufweisen (Fig. 52). Man hat also nicht nur ein gleiches und zwar reguläres Kristallsystem für γ-Al_2O_3, $MgO \cdot Al_2O_3$ und dessen Mischungen mit Al_2O_3 bis zu $MgO \cdot 5\,Al_2O_3$ zu verzeichnen, sondern einen für alle diese Stoffe nach meinen Erfahrungen verwandten röntgenographischen Effekt vor sich. Dabei hebt sich im übrigen deutlich eine kleine Verschiebung der Interferenzstreifen, also eine Veränderung der Gitterdimensionen der Spinelle heraus. In der Hinsicht ergaben sich für die Kantenlänge a des würfeligen Elementarkörpers bei den verschiedenen Zusammensetzungen folgende Werte.

---

[1] In den mir vorliegenden Diagrammen von γ-Al_2O_3 waren zwar 222, 331, 640 und auch ev. 911 bezw. 753 vertreten, die den Spektren des synthetischen Spinells fehlten. Andererseits konnte man bei letzteren schwache Linien erkennen, die bei ersterem nicht beobachtet wurden. Es handelt sich dabei wohl nicht um grundsätzliche Unterschiede, sondern um Differenzen, die von verschiedenen Dispersitätsarten herrühren. Sämtliche angeführten Linien sind im Einklang mit der Annahme eines flächenzentrierten Gitters.

	1. Edelspinell von Ceylon	2. Synthet. Spinell $MgO . Al_2O_3$	3. Synthet. Spinell $MgO . 3\,Al_2O_3$	4. Synthet. Spinell $MgO . 4\,Al_2O_3$	5. Synthet. Spinell $MgO . 5\,Al_2O_3$
a in Å:	8,04 (8)	8,02 (2)	7,96 (4)	7,92 (3)	7,91 (9)

Die Zahlen sind jeweils Mittelwerte aus den zwölf stärksten Spektrallinien. Die Streuung hält sich in engen Grenzen, insbesondere bei den Interferenzstreifen mit großem Glanzwinkel. Als Differenz der a-Werte der Reihenextreme $Mg\,O . Al_2\,O_3$ und $Mg\,O . 5\,Al_2\,O_3$ ergibt sich nach obigen 0,103 Å = 1,3 % vom Maximalwert.

Eine Erklärung dieser typenmäßigen Gleichartigkeit der Diagramme von γ-$Al_2\,O_3$ und der Spinelle soll im Kapitel X versucht werden. Hier, bei der beschreibenden Übersicht der Verhältnisse, sind noch einige Beobachtungen von V. M. Goldschmidt an einem extrem tonerdereichen Spinell zu erwähnen. Nach der Schilderung seitens des Genannten und seiner Mitarbeiter entstehen aus einer mit Hilfe eines Azetylen-Sauerstoffgebläses erhitzten Mischung von 95 Gewichtsprozent $Al_2\,O_3$ und 5 Gewichtsprozent Mg O spinellartige Kristalle mit ausgezeichneter oktaedrischer Spaltbarkeit, einem Brechungsquotienten von 1,73 und mit optischen Anomalien. Eine Pulveraufnahme dieses Produktes zeigte nach den Genannten eine Verstärkung gewisser Linien des Spinellspektrums.

Ich erhielt, gleichwie Dr. Espig, bei entsprechenden Versuchen mittels eines Leuchtgas-Sauerstoff- und auch eines Azetylen-Sauerstoffgebläses aus der erstarrenden Schmelze weiße Kristallaggregate, auf deren Oberfläche man skelettförmige Oktaederchen erkennen kann, ganz wie auf der schnell verfestigten Oberfläche von Spinellbirnen (vgl. Fig. 9—11). Eine Spaltbarkeit nach dem Oktaeder konnte ich an zerkleinerten Stückchen auch unter dem Mikroskop und mit Hilfe von Einbettungsflüssigkeiten indes nicht wahrnehmen, auch nicht bei den großen einheitlichen Bitterfelder Birnenkristallisationen.

Stellt man sich Tonerde durch Glühen von Ammonalaun bei einer Temperatur über 1220° dar, so erweist das Pulverdiagramm, daß sich gewöhnlicher Korund (α-$Al_2\,O_3$) gebildet hat.

Glüht man ein Gemisch von Ammonalaun und Magnesiumsulfat bei Temperaturen unter 1220°, so erhält man nicht ein Diagramm mit Anzeichen von freiem Mg O (Periklas), vielmehr eins von spinellartigem Charakter mit großer Annäherung an das des γ-$Al_2\,O_3$, abgesehen von einer Verstärkung der Linien

von (311), (333) bezw. (511) gegenüber dem Spektrum der γ-Tonerde. Es ist hieraus zu schließen, daß sich schon im festen Zustande der kombinierten Substanzen Spinell bildete.

Glüht man das in Rede stehende Gemisch über 1220° hinaus, so erhält man zufolge der vorzeitigen Überführung von γ-Al_2O_3 in α-Al_2O_3 zwar auch noch Spinell, indes dazu Korund.

Hinsichtlich des hexagonalen β-Al_2O_3 sei besonders auf die Angaben von S. B. Hendricks, L. Pauling[1] und C. Gottfried[2] hingewiesen.

Hier möge ein Debye-Scherrer-Diagramm der Substanz auf Taf. XXI in Fig. 52 i noch dargeboten werden.

X. Versuche einer Deutung des physikalisch-chemischen Wesens der synthetischen Spinelle mit Tonerdeüberschuß.

a) Grundlagen der Deutung.

Die chemischen Umstände sind in den von Rankin und Merwin aufgestellten Kristallisationsdiagrammen (S. 88) dargelegt. Danach besteht in dem System MgO—Al_2O_3 nur eine einzige chemische Verbindung, nämlich die mit der Normalspinell-Zusammensetzung $MgO \cdot Al_2O_3$. Sie bildet mit MgO und α-Al_2O_3 jeweils ein Eutektikum. Mischbarkeit zwischen diesen Substanzen ist nur hinsichtlich des Spinells $MgO \cdot Al_2O_3$ und Al_2O_3 beobachtet, hier aber in dem, wie schon früher herausgehoben ist, außerordentlich hohen Maße, daß bis zu $4\,Al_2O_3$ als Überschuß aufgenommen werden können. In Gewichtsprozenten drückt sich das in folgenden Zahlen aus. $MgO \cdot Al_2O_3$ enthält 100% $MgO \cdot Al_2O_3$; $MgO \cdot 2\,Al_2O_3$ 58,2%; $MgO \cdot 3\,Al_2O_3$ 41,1%; $MgO \cdot 4\,Al_2O_3$ 31,7% und $MgO \cdot 5\,Al_2O_3$ 25,9%. Dabei bleibt die kubische Natur des Normalspinells erhalten, ebenso eine Teilbarkeit nach dem Würfel, die sich übrigens allem Anschein nach mit wachsendem Tonerdeüberschuß verstärkt. Eine Bestimmung der spez. Gew. ergab eine schwach ansteigende Reihe dieser Zahlen vom Normalspinell an bis zu den Kristallisationen mit etwa $3\,Al_2O_3$-Überschuß. Ein noch höherer Al_2O_3-Gehalt bringt kleine Inhomogenitäten des Materials mit sich. Außer optischen Anomalien, die mit der Abkühlung der Spinellkristalli-

[1] Zeitschr. f. Kristallogr. **64**. 303. 1926.

[2] Zeitschr. f. Kristallogr. **66**. 393. 1928, auch Fortschr. d. Mineral. **12**. 34. 1927.

sationen aus sehr hohen Temperaturen zusammenhängen, finden sich solche optischen Abnormitäten, gleichfalls besonders ausgeprägt, im Zusammenhange mit dem Tonerdeüberschuß. Mit dessen Anwachsen verstärken sie sich. Diese Spannungsdoppelbrechung hat keinen merklichen Einfluß auf die Regelmäßigkeit der Veränderung der Brechung der in Rede stehenden Spinellreihe. Ja, es liegt, wie insbesondere die Kurven der Fig. 38 S. 77 zeigen, in der Hinsicht geradezu ein besonders exaktes Beispiel für den Zusammenhang der Optik

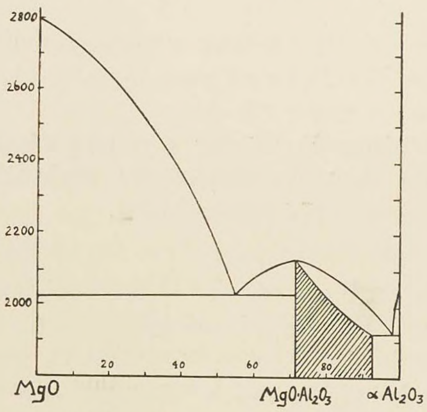


Fig. 53. Kristallisationsdiagramm des Systems $MgO . Al_2O_3$ nach Rankin und Merwin.

und der Chemie eines kristallisierten, in seiner Zusammensetzung regelmäßig wechselnden Körpers vor. Zur zusammenstellenden Erläuterung der Umstände sei schließlich vermerkt, daß sich der röntgenographische Befund meiner Lauediagramme, Dreh- und Debye-Scherrer-Aufnahmen durch die chemische Variationsreihe der synthetischen Spinelle als gleichmäßig erwies und die Pulveraufnahmen an γ-Al_2O_3 sich mit denen der Spinellreihe im erwähnten Sinne typengleich zeigten, wobei γ-Al_2O_3 nur die Merkmale einer etwas geringeren Gitterdimension sowie eine Abweichung der Intensität bestimmter Linien aufwies.

b) Allgemeine Überlegungen zur Deutung der Tatsachen.

Bei der Deutung der Verhältnisse wird man zunächst einmal im vorliegenden Falle zu berücksichtigen haben, daß die kristallographischen Erfahrungen schon längst die Meinung widerlegten,

die Bestandteile eines Stoffes seien stets im Sinne konstanter multipler Proportionen chemisch vereinigt. Eine starke Bresche in diese von DALTON und PROUST aufgestellte These ist ja bereits durch die Lehre vom Isomorphismus geschlagen, erweist dieser doch, daß ein stetiger Ersatz von Bestandteilen durch andere durchweg oder in gewissen Grenzen stattfinden kann, ohne im allgemeinen den stereochemischen Bautyp zu ändern. Es bietet sich in der Hinsicht zufolge der Fähigkeit isomorpher Stoffe zusammenkristallisieren zu können, eine atomistisch natürlich diskontinuierliche, aber analytisch-chemisch praktisch genommen stetige Reihe von Variationen der Zusammensetzung dar. Wie ich s. Z. bereits hervorhob[1], sind als Anfangsglieder solcher Vertretungen die Isotopen einer Atomart anzusehen, etwa $Chlor_{35}$ und $Chlor_{37}$, die in jedem Steinsalz vikariieren, allerdings im Gegensatz zu sonstigen isomorphen Vertretungen in dem stets gleichen Gewichtsverhältnis $Chlor_{35}$ zu $Chlor_{37}$ = 77 : 23. Es schließen sich an atomistische Vertretungen durch chemisch verschiedene Elemente wie die des Kaliums durch Rubidium oder die des Chlors durch Brom und in weiterem Wechsel der Verhältnisse Vertretungen von Atomen durch Atomkomplexe, wie z. B. des Kaliums durch (NH_4).

Nicht zu verkennen ist, daß durch eine solche Stellvertretung die feinbauliche Symmetrie wesentlich beeinträchtigt werden kann. Hat man es beispielsweise mit einem Ersatz von Cl_{35} durch Cl_{37}, von K durch Rb, von Cl durch Br, K bezw. Rb durch NH_4 zu tun, so sind bei den Salzen der Achsenrhythmus und die Spiegelung im Feinbau gestört. Fig. 54 möge als lediglich allgemeines Sinnbild dafür dienen. In Fig. 54a ist die volle Symmetrie einer tetragyrischen Wiederholung und 2 + 2-fachen Spiegelung gekennzeichnet; im Schema b fallen diese beiden Symmetriearten aus. Der Ersatz in Fig. 54c stört im Rahmen des umgrenzten Schemas nicht. Zumeist wird hierbei die exakte Lagerung der Atomkerne nicht mehr bestehen bleiben. Insbesondere aber ist für die Elektronenbahnen, welche die Kerne umgeben und als Sitz der Optik anzunehmen sind, örtlich eine sehr beträchtliche Deformation vorauszusetzen. Wie ich am Granat, Topas und Milarit zeigen konnte[2], hängen

---

[1] F. RINNE, Das feinbauliche Wesen der Materie nach dem Vorbilde der Kristalle. 2./3. Aufl. S. 85. 1922.

[2] F. RINNE, Centralbl. f. Min. etc. 1925 A. 225; 1927 A. 1 und Z. f. Krist. **63**. 236. 1926.

hiermit aller Wahrscheinlichkeit nach die optischen Anomalien isomorpher Mischungen zusammen.

Ob dabei eine gewisse Tendenz gewahrt wird, die Symmetrie durch lokalisierte Häufung von Ersatzteilen unter Erhaltung der Symmetrieverhältnisse, wenigstens auf kleinen Bezirken nach Möglichkeit aufrecht zu erhalten, derart, daß sich z. B. statt nur eines Brom-Ions sechs um ein Kalium versammeln und dafür anderenorts sechs Chlor-Ionen zusammenbleiben, steht dahin.

Weiterhin wird auch die Schranke gleicher Wertigkeit der vikariierenden Stoffe durchbrochen, insofern beispielsweise die Feldspate $Na\,Al\,Si\,Si_2\,O_8$ und $Ca\,Al\,Al\,Si_2\,O_8$ eine kontinuier-

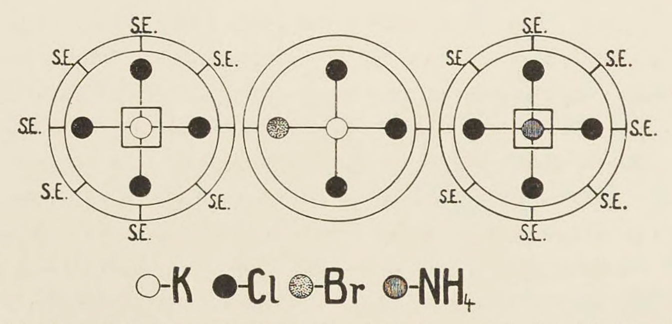


Fig. 54 a, b, c. Störungen der Kristallstruktur-Symmetrie bei Mischkristallen.

liche Mischungsreihe bilden, obwohl in ihr das einwertige Na durch das zweiwertige Ca und das vierwertige Si durch das dreiwertige Al ersetzt wird. Dabei ist von Bedeutung, daß es sich in diesem Falle um eine verkoppelte Vertretbarkeit handelt, insofern stets ein Atompaar Na Si und ein Ca Al, also in ihrer Summe solche mit gleicher Wertigkeitszahl 5, miteinander vikariieren.

Raumverhältnisse spielen hier aber wohl eine größere Rolle als die Valenzumstände.

Es gehören zu solchen chemischen Variationen im Rahmen eines und desselben Feinbautypes auch die topochemischen Fälle kristallographisch-chemischen Umbaues, etwa nach der Art der Zeolithe und unter anderen die am Biotit leicht auszuführenden Experimente. Der Wassergehalt der Zeolithe ändert sich stetig mit den äußeren Umständen der Temperatur und der Wasserführung der

Umgebung; bei dunklen Glimmern läßt sich, wie ich zeigen konnte [1], das zweiwertige Eisen durch oxydierendes Glühen in dreiwertiges verwandeln, wobei zudem ein Verlust von H_2O eintritt. Dennoch wandelt sich hierbei der röntgenographische Befund nicht merklich, während die Optik gewaltige Änderungen erfährt. Die angenäherte Einachsigkeit des Biotits wird zu einer sehr beträchtlichen, mit starker Dispersion der optischen Achsen verbundenen Zweiachsigkeit. Es ist also anzunehmen, daß bei diesen physikalisch-chemischen Operationen die Kerne der Atome sich nicht wesentlich verlagern, während deren Elektronenbahnen sehr starke Wandlungen erfahren. Beim reduzierenden Glühen, also bei der Rückverwandlung vom Ferri- in den Ferro-Zustand der Eisenatome, kehrt auch die frühere optische Art des Minerals zurück. Man erkennt somit, daß bis zu einem gewissen Maße die Wertigkeit des Eisens beim Bau des Stoffes nicht von sonderlicher Bedeutung ist und der hinein- und herauswandernde Sauerstoff feinbaulich eine sehr eigenartige Rolle spielt.

Es macht sich nach alledem für die physikalisch-chemische Einschätzung des Wesens der kristallinen Materie nötig, eine gewisse Lockerung der früheren strengen Dalton-Proust'schen Forderungen konstanter multipler Proportionen zuzulassen und sich für viele Fälle der Berthollet'schen Vorstellung zu nähern. In dieser Hinsicht sei hier auf Darlegungen von G. F. Hüttig hingewiesen [2], der, wie es von anderen Seiten auch geschieht, den vermeintlich strengen Gegensatz zwischen chemischer Verbindung und physikalischem Gemisch zu mildern sucht, indem er auf eine große Reihe von Substanzen hinweist, die durchaus nicht den Dalton'schen Forderungen entsprechen (Hydride von Alkalien, sowie von alkalischen und seltenen Erden mit einem Wasserstoffdefizit, stark geglühte Eisen-, Chrom- und Uran-Oxyde mit zu wenig Sauerstoff etc.), alles Anzeichen, daß die Erscheinungen konstanter multipler Proportionen wohl nur Fälle eines Grenzgesetzes sind. „Daltoniden" und „Berthollетiden" gehören beide in den Rahmen chemischer Betrachtung.

Die Atomistik ist ja nicht mehr, wie man früher glaubte, auf Gedeih und Verderb mit dem Gesetz einfacher, multipler Proportionen der Elemente in den zusammengesetzten Stoffen verbunden.

---

[1] Zt. f. Krist. **61**. 121.

[2] G. F. Hüttig, Hochschulwissen. 1927. I.

Nachdem durch den Laueeffekt unerschütterlich festgestellt ist, daß die Atome existieren, ist alle Gefahr von der atomistischen Grundauffassung abgewehrt. Man ist also nicht genötigt, den Substanzen mit unstöchiometrischen Elementarproportionen das Gebiet der Chemie zu sperren.

In Anerkennung solcher freieren chemischen Auffassung möge nun auch die Frage nach der Natur der in Rede stehenden synthetischen Spinelle erwogen werden.

c) Spezielle Annahmen zur Deutung der Tatsachen.

Es dürften folgende Auffassungen in Betracht zu ziehen sein:

1. Intrazellularer Einbau von $Al_2 O_3$ im Spinell.
2. Gitter mit Lücken an Stellen von Mg O des Normalspinells.
3. Vikariieren von 2 Mg O und $Al_2 O_3$.
4. Vikariieren von Mg O und Al O.
5. Packenweise Verwachsung von Normalspinell mit α-$Al_2 O_3$.
6. Packenweise Verwachsung von Normalspinell mit β-$Al_2 O_3$.
7. Packenweise Verwachsung von Normalspinell mit γ-$Al_2 O_3$.
8. Mischkristallbildung von Mg O . $Al_2 O_3$ mit $Al_2 O_3$.

Fall 1 würde einen Umstand vorstellen, wie man ihn wohl hinsichtlich des Kohlenstoffs im Eisengitter oder auch des Wassers in Zeolithen, also das eines Gastes in einer Wirtssubstanz, annimmt. Fall 2 wäre das Symbol eines feinbaulich lückigen Kristalls, während die Annahmen 3 und 4 bei den Mischkristallen ihren Platz fänden in dem Sinne, daß es sich um ein Vikariieren von Baugruppen handele. Hingegen stellen die Fälle 5, 6, 7 Kristallgemenge vor, insofern durch Grenzflächen getrennte, verschiedene Punktsysteme vorlägen, wobei sowohl eine gesetzmäßig orientierte, als auch eine wirre Lagerung der Kristallarten bestehen und die Dispersität verschieden groß sein könnte.

Ein erstes Kriterium und Mittel zur Aussonderung unhaltbarer Annahmen bietet die Erörterung der spez. Gew. dar. Es ergibt sich dabei folgendes.

1. Annahme einer intrazellularen Lagerung des $Al_2 O_3$-Überschusses im Spinellgitter.

Die folgende Tabelle gibt über die auf Grund obiger Annahme berechneten Werte Auskunft:

	berechnete spezifische Gewichte
$MgO \cdot Al_2O_3$	3,58
$MgO \cdot 2\,Al_2O_3$	6,15
$MgO \cdot 3\,Al_2O_3$	8,72
$MgO \cdot 4\,Al_2O_3$	11,28
$MgO \cdot 5\,Al_2O_3$	13,85

Die in Rede stehenden Werte bilden also eine Reihe von 3,58 bis zu dem ungemein hohen hypothetischen Werte von 13,95.

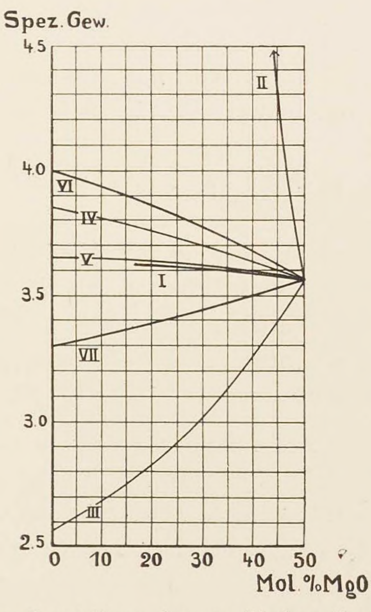


Fig. 55. Graphische Darstellung der spezifischen Gewichte synthetischer Spinelle. Kurve I: beobachtete Werte, Kurve II—VII: berechnet nach Annahme 1—6.

Die gefundenen spezifischen Gewichte hingegen wechseln lediglich von 3,58 bis 3,63. Kurvenmäßig stellen sich diese Verhältnisse in Fig. 55 durch die Linie I (gefundene spezifische Gewichte) und Linie II (berechnete spezifische Gewichte) dar; letztere ist dem Maße der Zeichnung und der großen Steilheit von II entsprechend nur in ihrem Anfangsverlauf vermerkt, indes dadurch schon genügend charakterisiert.

2. Annahme, daß die Spinelle ein Gitter bilden mit Lücken an Stelle der im normalen Falle vorhandenen Mg O-Bestandteile.

	berechnete spezifische Gewichte
$MgO . Al_2O_3$	3,58
$MgO . 2 Al_2O_3$	3,07
$MgO . 3 Al_2O_3$	2,90
$MgO . 4 Al_2O_3$	2,82
$MgO . 5 Al_2O_3$	2,77

Die Reihe der berechneten Werte geht also von 3,58—2,79, die der gefundenen von 3,58—3,63. Die Kurve III erläutert gleichfalls den berechneten Verlauf der spezifischen Gewichte. Ihr Endpunkt liegt bei einem hypothetischen Spinell mit 0 % Mg O und einem spezifischen Gewichte von 2,57. In diesem Falle läge also ein Spinellgitter vor, in welchem nur noch die Al_2O_3-Positionen besetzt wären.

3. Annahme, es finde ein Ersatz von 2 Mg O durch Al_2O_3 statt.

	berechnete spezifische Gewichte
$MgO . Al_2O_3$	3,58
$MgO . 2 Al_2O_3$	3,69
$MgO . 3 Al_2O_3$	3,74
$MgO . 4 Al_2O_3$	3,76
$MgO . 5 Al_2O_3$	3,78

Die berechnete Reihe läuft mithin von 3,58—3,78, die gefundene Reihe von 3,58—3,63. In Fig. 55 gibt Kurve IV erstere, Kurve I letztere Werte wieder. Der Endpunkt von Kurve IV mit spezif. G. = 3,85 entspricht einer hypothetischen Spinellmodifikation Al_2O_3.

4. Annahme, es sei in den Spinellen $MgO . n Al_2O_3$ mit $n > 1$ ein Ersatz von MgO durch Al O vorhanden, was allerdings, wie beim Eisen, außer dem dreiwertigen auch ein zweiwertiges Aluminium voraussetzt.

	berechnete spezifische Gewichte
$MgO . Al_2O_3$	3,58
$MgO . 2 Al_2O_3$	3,61
$MgO . 3 Al_2O_3$	3,62
$MgO . 4 Al_2O_3$	3,63
$MgO . 5 Al_2O_3$	3,63

Die berechnete Reihe geht in dem Falle also von 3,58—3,664, die gefundene von 3,58—3,63. Kurve V gibt erstere, Kurve I letztere

wieder. Der Endpunkt der Linie V mit dem sp. G. 3,65 liegt bei einem magnesiumfreien Spinell $AlO.Al_2O_3$, was der Formel des Magnetits $FeO.Fe_2O_3$ analog wäre.

5. Annahme, das überschüssige Al_2O_3 sei packenweise als α-Korund neben dem normalen Spinell ausgeschieden.

	berechnete spezifische Gewichte
$MgO.\ Al_2O_3$	3,58
$MgO.2\,Al_2O_3$	3,74
$MgO.3\,Al_2O_3$	3,82
$MgO.4\,Al_2O_3$	3,86
$MgO.5\,Al_2O_3$	3,88

Kurve VI gibt die berechneten Werte wieder, die mit Kurve I der gefundenen sp. G. zu vergleichen sind. Der Endpunkt der Linie VI liegt beim sp. G. 4,0, dem des α-Korunds.

6. Es sei die Annahme 5 in der Art variiert, daß eine Beimengung von β-Korund vorliege.

	berechnete spezifische Gewichte
$MgO.\ Al_2O_3$	3,58
$MgO.2\,Al_2O_3$	3,46
$MgO.3\,Al_2O_3$	3,41
$MgO.4\,Al_2O_3$	3,38
$MgO.5\,Al_2O_3$	3,37

Während bei dieser Annahme die berechneten Werte für die spezifischen Gewichte somit von 3,58—3,37 gehen, sind in Wirklichkeit, wie erwähnt, Zahlen von 3,58—3,63 gefunden; in Fig. 55 stellt Kurve VII die berechneten, Kurve I die beobachteten dar. Der Endpunkt von Kurve VII mit dem sp. G. = 3,30 liegt bei dem des β-Korunds.

7. Annahme, daß dem Normalspinell γ-Al_2O_3 beigemengt sei. Das sp. G. der γ-Tonerde wurde bislang nicht bestimmt. Die ungemein hohe Dispersität ist ein sehr starkes Hindernis bei der Gewinnung dieser Zahl. Hier angestellte Versuche unter Anwendung eines Evakuierungsverfahrens mittels einer rotierenden Öl-Kapselpumpe, die mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe kombiniert war, ergaben die stark wechselnden Werte zwischen 3,29 und 3,41. Alle diese Zahlen liefern Kurven, die nach unten ebenso weit abweichen, wie etwa die der Annahme 5 nach oben.

8. Die Annahme von Mischkristallen $MgO.Al_2O_3 — Al_2O_3$ beschränkt sich auf das reguläre $\gamma — Al_2O_3$ und unterliegt der Betrachtung 7.

d) Die wahrscheinliche Art des Al_2O_3-Überschusses.

Aus den obigen Darlegungen über die Reihe der sp. G., welche auf Grund verschiedener Annahmen berechnet und anderseits experimentell bestimmt sind, sowie aus einigen anderen Umständen lassen sich zwecks Ausgliederung unhaltbarer Hypothesen gewisse Schlüsse ziehen.

Erörterung der Annahmen 1—4.

Eine Prüfung der ersten Annahme, es handele sich bei den Al_2O_3-reichen Kristallen um ein Gittersystem nach Art des Normalspinells, in welchem der Überschuß sich intrazellular verteile, ergibt die Unannehmbarkeit einer solchen Auffassung, da die berechneten Werte der sp. G. ganz außerordentlich stark von den beobachteten abweichen.

Die weiterhin angeführte Ansicht, der Überschuß an Al_2O_3 erkläre sich durch nicht völlige Besetzung der Mg O-Stellen, also durch eine entsprechend kranke Bauart, führt gleichfalls zu Zahlen des sp. G., welche eine solche Vorstellung widerlegen. Diese beiden Arbeitshypothesen müssen also ausscheiden.

Hingegen würden die Erklärungsversuche, es handele sich um einen Ersatz von Mg O durch Al_2O_3 oder durch Al O, in Ansehung der berechneten und gefundenen Werte der sp. G. vielleicht schon eher annehmbar sein. Insbesondere ist die Abweichung der berechneten von den beobachteten Werten des sp. G. ziemlich gering bei der Vorstellung eines Ersatzes von Mg O durch Al O.

Der chemische Befund indes würde zwar nicht durch die Annahme 1, 2 und 3, wohl aber durch die Ansicht eines Ersatzes von Mg O durch Al O (Annahme 4) berührt; es müßte sich dabei ja ein Sauerstoffdefizit von mehreren Molekularprozenten zeigen; das trifft aber nach allen chemischen Erfahrungen an synthetischen Spinellen, insbesondere nach den zahlreichen quantitativen chemischen Analysen im Bitterfelder Werke, nicht zu. Die Annahmen 1, 2, 4 halten also insgesamt einer näheren Prüfung nicht stand, während die Hypothese 3 eines vikariierenden Ersatzes des Magnesiumoxyds durch Tonerde diskutabel verbleibt.

Erörterung der Annahme 5—8.

Bei der Annahme, daß der Überschuß an Al_2O_3 interzellular in besonderen Packen neben der normalen Spinellsubstanz vorhanden sei, mit der außer den chemischen auch die optischen Ver-

hältnisse wohl zu vereinigen wären, würde zunächst wieder die Frage zu erörtern sein, ob die Kurven der spezifischen Gewichte mit ihr verträglich sind. Wenn man zur Erklärung der Abweichung der berechneten spezifischen Gewichte von den beobachteten Werten eine sehr hochdisperse, die spezifischen Gewichte beeinflussende Form der beigemischten Tonerde annimmt, so ließen sich die beobachteten Differenzen wohl in Kauf nehmen. Denn bei derart feiner Verteilung ist eine gegenseitige Oberflächendeformation möglich, welche das sp. G. wesentlich beeinflussen kann. Eine solche Dispersität wäre aber auch schon deshalb vorauszusetzen, weil die völlige Klarheit der Spinelle mit Tonerdeüberschuß für die Ausmaße eingestreuter Teilchen Größen verlangt, die unter den Dimensionen der Wellenlänge des gewöhnlichen Lichtes liegen. In der Hinsicht ist es von Interesse, daß eine von B. Lange am Silikatforschungsinstitut in Dahlem in ihren Resultaten mir zur Verfügung gestellte Beobachtung an den in Rede stehenden Spinellen zwar einen Tyndall-Kegel, aber keine diskreten beugenden Teilchen erkennen ließ. Die Ausmaße der etwaigen Einstreuungen müßten also nach der ultramikroskopischen Studie kleiner als 10^{-6} cm sein.

Als schwerwiegender Einwand gegen die Annahme, es läge im Spinell mit überschüssigem Al_2O_3 ein Gemenge von α-, β- oder γ-Al_2O_3 mit Normalspinell vor, könnte indeß der röntgenographische Befund dienen. Wie schon berichtet, vermochte ich auch im Falle reichlichen Gehaltes von Tonerde keine deutliche Abweichung in den Laue-, Dreh- und Debye-Scherrer-Aufnahmen zu erkennen, wobei zu bedenken ist, daß im Falle der Zusammensetzung $MgO \cdot 5Al_2O_3$ auf je ein Molekül Spinell 4 Moleküle Überschuß Al_2O_3 fallen. Dennoch wäre diese Einwendung gegen die Durchmengung von normaler Spinellsubstanz mit Tonerde anfechtbar, da bekannt ist, daß eine sehr hohe Dispersität einer kristallinen Substanz ihren Röntgeneffekt in starkem Maße abschwächt. Ja, es kommt vor, daß eine Substanz zu 100 %, also gänzlich aus einer kristallinen Teilchenart besteht und dennoch zufolge sehr großer Feinheit der Partikel einen nur undeutlichen Effekt im Debye-Scherrer-Diagramm liefert. Von besonderem Interesse sind in der Hinsicht die Untersuchungen von K. A. Hofmann und U. Hofmann am Glanzkohlenstoff[1] (Fig. 56). In den häufigen Fällen,

[1] K. A. Hofmann und U. Hofmann, Ber. d. Dt. Chem. Ges. **59**. 2433. 1926.

in denen eine deutliche kristalline Form des Graphits vorliegt, liefert er, wie bekannt, ein ausgezeichnetes DEBYE-SCHERRER-Diagramm. Die Zuckerkohle indes offenbart nach den Untersuchungen der Herren HOFMANN wegen der hochdispersen Feinheit ihrer Graphitteilchen einen nur schattenhaften einschlägigen Effekt. Wie ich im Verein mit E. WETZEL beobachtete, wird die Einwirkung der Röntgenstrahlen durch Tempern der feinkristallinen Graphite immer deutlicher. Lehrhafte Beispiele sind in der Hinsicht auch

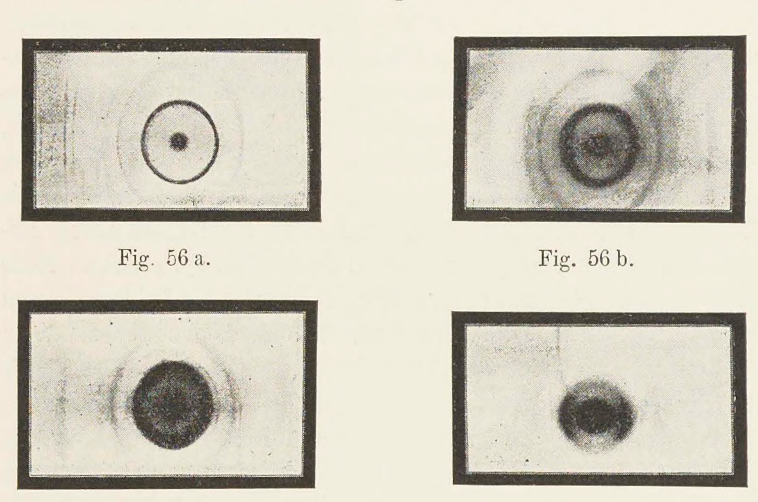


Fig. 56 a. Fig. 56 b.

Fig. 56 c. Fig. 56 d.

Fig. 56. DEBYE-SCHERRER-Diagramme nach K. A. HOFMANN und U. HOFMANN, a) Ceylongraphit, b) Retortengraphit, c) Glanzkohlenstoff, d) Rohrzuckerkohle.

die Metallschwämme, insbesondere der Schwamm des Silbers[1], der sogleich nach seiner Herstellung keinen DEBYE-SCHERRER-Effekt liefert und erst beim gelinden Erhitzen, unter Verglimmen zufolge Sammelkristallisation, deutliche röntgenographische Interferenzwirkungen zeigt (Fig. 57). An der kristallinen Natur des Silberschwammes ist aus Gründen der Analogie zu Platin und Gold wohl nicht zu zweifeln.

Wäre also eine subkolloidale Beimengung von Tonerde in irgend einer der drei bekannten $Al_2\,O_3$-Arten nicht ausgeschlossen, so ließe sich doch nicht verkennen, daß die feine Durchmengung

[1] BOGDANDY, BÖHM und POLANYI, Z. f. Phys. **40**. 211. 1926. — J. BÖHM, Kolloid-Zt. **42**. 276. 1927.

der Normalspinellsubstanz mit Teilchen aus γ-Al_2O_3 die größere Wahrscheinlichkeit hätte. Denn hierfür spricht die Verwandtschaft des röntgenographischen Effektes, der bei dieser Tonerdemodifikation und dem Spinell selber heraustritt. Es weist das auf eine nahe feinbauliche Ähnlichkeit dieser beiden Stoffe hin, die am ehesten eine so weitgehende Mischung erklären könnte.

Dennoch muß von der Auffassung, es sei $MgO . Al_2O_3$ mit röntgenographisch wegen hoher Dispersität unwirksamen α-, β- oder γ-Al_2O_3 packenweise verwachsen, abgesehen werden. Es würde ja in den Fällen die wirksame Substanz $MgO . Al_2O_3$ bei wachsendem Zuschuß von Tonerde immer mehr verdünnt, und wie etwa bei einem Zusatz von Glas zur Spinellsubstanz müßte die röntgenographische Aktivität der Spinelle bei wachsendem

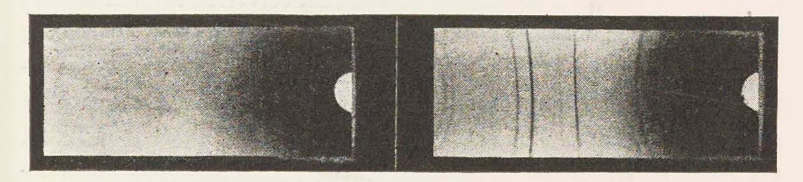


Fig. 57. Debye-Scherrer-Diagramme von Silberschwamm vor und nach dem Verglimmen. Nach J. Böhm.

Al_2O_3-Überschuß entsprechend nachlassen, also das gesamte Spektralbild sich verschwächen. Das ist bei der Spinellserie indes nicht der Fall. Ihre Glieder wirken nach meinen Erfahrungen in wesentlich gleichmäßiger Weise durch die ganze Serie von $MgO . Al_2O_3$ bis $MgO . 5\,Al_2O_3$ hindurch (vergl. Fig. 52 Taf. XX und XXI).

Somit verbleibt als erklärende, alsbald noch etwas näher zu erörternde Annahme die, daß in den *Spinellen mit Tonerdeüberschuß Mischkristalle von $MgO . Al_2O_3$ und γ-Al_2O_3 vorliegen.*

XI. γ-Al_2O_3 als Mischkristall-Ueberschuß bei den synthetischen Spinellen.

Die Annahme, daß γ-Al_2O_3 mit dem Normalspinell Mischkristalle bildet, zu der die einschlägigen Erörterungen führen, ist bereits von V. M. Goldschmidt und seinen Mitarbeitern T. Barth und G. Lunde (l. c.) vermutungsweise ausgesprochen. Die Ge-

nannten erwähnen darüber auf Grund ihrer Erfahrungen an einer Mischung von 95 Gew.-% Tonerde und 5 Gew.-% Magnesia das folgende: „Die Entstehung dieser Mischkristalle bei sehr hohen Temperaturen (gegen 2000° C) könnte möglicherweise darauf deuten, daß die Kristallart γ-Al_2O_3 ein Stabilitätsgebiet bei besonders hohen Temperaturen besitzen könnte, doch ist das vorliegende Material noch nicht ausreichend zu einer eingehenden Erörterung dieser Frage.“

In der Hinsicht habe ich zunächst den Umstand einer etwaigen Umwandlung der reinen Substanz α-Al_2O_3 (Korund) in γ-Al_2O_3 bei hoher Temperatur geprüft. Auf dem Bitterfelder Werke wurde zur näheren Erkundung dieser Verhältnisse auf meine Bitte hin Korund bis zu seinem Schmelzpunkte erhitzt, doch unter Wahrung einiger nur randlich verflüssigter und dabei verrundeter Reste in Form kleiner, klarer Bohnen des Ausgangsmaterials. Man könnte erwarten, sofern Korund sich in γ-Al_2O_3 im festen Zustande verwandelt, daß dies unter den hergestellten Umständen vor sich gehe. Indes ergab sich, daß sowohl die übriggebliebenen Teile, als auch die geschmolzenen und wieder (beiläufig gesagt skelettförmig in Gestalt würfelähnlicher Rhomboederchen) erstarrten Massen nach wie vor α-Al_2O_3, also Korund, waren. Das aus γ-Al_2O_3 entstandene α-Al_2O_3 wurde also für sich allein nicht wieder in γ-Al_2O_3 zurückverwandelt. Es ist aber dennoch möglich, daß letzteres im Schutz von $MgO.Al_2O_3$ sich mit ihm bei hoher Temperatur zu Mischkristallen vereint. Der übereinstimmende röntgenographische Effekt von γ-Al_2O_3 und Spinell ist eine sehr beachtliche Stütze der in Rede stehenden Ansicht.

Tritt man in dem Sinne der Auffassung eines Vikariierens von $MgO.Al_2O_3$ und γ-Al_2O_3 näher, so kann man zu einer bis zu einem gewissen Grade verwandtschaftlichen Beziehung zwischen dem normalen Spinell und der γ-Tonerde gelangen. Schreibt man nämlich die erstere Substanz $2(MgO.Al_2O_3)$ und die letztere $(AlO)_2O(Al_2O_3)_2$ so taucht die Möglichkeit einer Verwandtschaft im chemischen Typus zwischen den beiden Stoffen auf, entsprechend dem Schema

$$\begin{matrix} MgO.Al_2O_3 \\ MgO.Al_2O_3 \end{matrix} + n \begin{pmatrix} AlO & & Al_2O_3 \\ & O & \\ AlO & & Al_2O_3 \end{pmatrix}$$

AlO würde also MgO ersetzen (vgl. Annahme 4), aber dazu wäre ein röntgenographisch nicht sonderlich wirksames Sauerstoffatom

dem Ganzen noch eingeschrieben. Je nach den Mischungsverhältnissen der Komponenten lassen sich dabei natürlich alle Vereinigungen nach multiplen Proportionen des Überschusses an Tonerde zum Normalspinell aufstellen und ebenso sämtliche Übergänge.

Zur Stütze möchte ich hier auf die Eisen-Sauerstoff-Verbindungen verweisen. Es ist besonders aus den Studien von O. Baudisch und L. Welo[1] bekannt, daß ein regulär kristallisierendes Eisenoxyd ($Fe_2 O_3$) in seinem Röntgenspektrum dem des Magnetits ($Fe_3 O_4$) gleicht und daß letzterer sich allmählich durch Oxydation in ersteres überführen läßt. Es handelt sich also in dem Falle um eine sehr bemerkenswerte Rolle des Sauerstoffs. Er tritt in das Kristallgebäude ein, ohne daß ein wesentlich veränderter röntgenographischer Effekt erzielt wird. Seine Elektronenzahl ist ja nicht groß.

Auch ist es angebracht, bei dieser Gelegenheit noch einmal auf das interessante Beispiel der Umwandlung von Glimmer hinzuweisen. Wie erwähnt, konnte ich am Muscovit gleichwie am Biotit erkennen, daß eine durch oxydierendes Glühen verursachte Änderung des Ferro- in den Ferrizustand am röntgenographischen Bilde nichts Ausschlaggebendes ändert. Der hinzugetretene Sauerstoff spielt hier keine bedeutsame feinbauliche Rolle. Ebenso glatt vollzog sich nach meinen Beobachtungen, ohne wesentliche Veränderung des Pulverdiagramms, die rückläufige Wandlung des Ferro- in das Ferrieisen, also die Herausnahme des Sauerstoffs. Auch bei dem in Rede stehenden Falle des Spinells könnte ein Teil des Sauerstoffs nicht allzu bedeutsam für den röntgenographischen Effekt sein.

Eine Strukturkenntnis des γ — $Al_2 O_3$ würde von großem Interesse sein.

XII. Einfluß des Temperns auf den synthetischen Spinell.

Auf dem Bitterfelder Werk hat man die Erfahrung gemacht, daß ein nachträgliches Glühen der bei der Normalfabrikation verhältnismäßig schnell abgekühlten Spinellbirnen in letzteren nach etwa 5 Stunden Glühen bei ca. 800° zunächst eine zarte Trübung hervorruft, ähnlich der, die man beim ceylonischen Mondstein beobachtet. Kennzeichnend ist, daß dies nur bei Spinellen mit Tonerdeüberschuß erfolgt. Sie erscheinen dann im reflektierten

[1] Naturwissenschaften. **13**. 749. 1925.

Lichte hellbläulich, im durchfallenden Lichte rötlichgelb, insbesondere wenn man ihnen die Form einer Kugel gegeben hat. Bei derart geschliffenen Spinellen merkt man nach dem Glühen

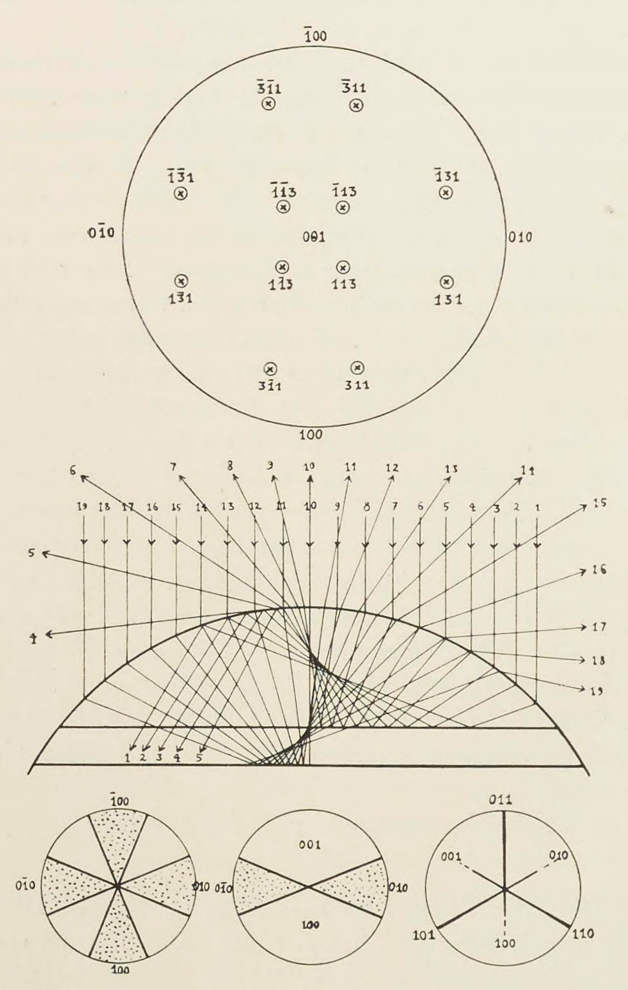


Fig. 58. Erklärung des Asterismus von getempertem Spinell mit Tonerdeüberschuß.

beim Drehen der Präparate im Scheine der Sonne oder sonstiger starker Beleuchtung, insbesondere deutlich im durchfallenden Lichte, auch orientierte Lichtpunkte und regelmäßige Lichtstreifen,

zum Zeichen, daß die Ausscheidungen, welche den Asterismus verursachen, eine gesetzmäßige Lage ihrer reflektierenden Ebenen im Spinell besitzen Die Lichtpunkte schweben etwas unter der Kugeloberfläche, und es ziehen sich von ihnen aus kometenschweifartige Lichtstreifen in der von der Beleuchtungsquelle abgewendeten Richtung in die Kugel hinein. Beim Drehen der letzteren wandern diese Leuchtstellen mit etwa doppelt so großer Geschwindigkeit als die Kugeloberfläche. Es lassen sich solche Lichtknoten in ihrer Regelmäßigkeit zahlenmäßig mittels der V. Goldschmidtschen (etwas modifizierten) Methode[1] des Zusammenfallens ihrer Position mit dem Reflex der Kugeloberfläche am zweikreisigen Goniometer bequem studieren. Um die Verhältnisse möglichst einfach zu gestalten, wurde bei Autokollimation beobachtet. Auf die Weise konnte festgestellt werden, daß die Reflexion des Lichtes an Ebenen im Innern des Präparats erfolgt, welche den Flächen {3 1 1} parallel gehen.

Um die Verhältnisse dieser Asterismuserscheinung näher zu kennzeichnen, sei hier die Fig. 58 dargeboten. Sie stellt u. a. einen Medianschnitt durch die Kugel senkrecht zu einer {311}-Ebene vor und zeigt, wie parallel von oben einfallendes Licht entsprechend dem Reflektionswinkel und der beim Spinell herrschenden Brechung seinen Weg nimmt. Hierbei sind die Reflexionsvorgänge jeweils halbseitig für zwei in willkürlicher Zentraldistanz gezeichnete {311}-Ebenen eingetragen. Die aus der Kugel austretenden Strahlen divergieren gleichmäßig; im Innern der Kugel jedoch bilden sich Lichtörter von ziemlich scharf umgrenztem Charakter. Diese örtliche Lichtkonzentration und die dadurch lokal verursachte Verstärkung des Tyndalleffekts sind allem Anschein nach die Veranlassung zu den Lichtknoten. Zur näheren Erläuterung seien hier noch die an einer asteristischen Spinellkugel gefundenen Werte angegeben. Der verwendeten Methode entsprechend handelt es sich nur um angenäherte Zahlen, sie lassen aber keinen Zweifel an der Richtigkeit der Schlußfolgerung bezüglich der reflektierenden Ebenen aufkommen, die im oberen Teile der Fig. 58 in stereographischer Projektion vermerkt sind.

---

[1] V. Goldschmidt, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXI. 1911. 220.

Tabelle 8.

Reflektierende Flächen	gemessen φ	gemessen ρ	berechnet φ	berechnet ρ	Abweichungen φ	Abweichungen ρ
131	17,5°	71,0°	18° 26′	72° 27′	— 0,9°	— 1,5°
113	40,5°	22,5°	45° 00′	25° 14′	— 4,5°	— 2,7°
311	71,5°	68,0°	71° 34′	72° 27′	+ 0,1°	— 4,5°
$3\bar{1}1$	109,5°	72,0°	108° 26′	72 27′	+ 1,1°	— 0,5°
$1\bar{1}3$	138,5°	21,0°	135° 00′	25° 14′	+ 3,5°	— 4,2°
$1\bar{3}1$	161,5°	70,0°	161° 34′	72° 27′	— 0,1°	— 2,5°
$\bar{1}\bar{3}1$	200,5°	72,0°	198° 26′	72° 27′	+ 2,1°	— 0,5°
$\bar{1}\bar{1}3$	231,0°	27,0°	225° 00′	25° 14′	+ 6,0°	+ 1,8°
$\bar{3}\bar{1}1$	251,5°	75,0°	251° 34′	72° 27′	— 0,1°	+ 2,5°
$\bar{3}11$	290,0°	76,0°	288° 26′	72° 27′	+ 1,6°	+ 3,5°
$\bar{1}13$	313,5°	28,0°	315° 00′	25° 14′	— 1,5°	+ 2,8°
$\bar{1}31$	339,5°	74,5°	341° 34′	72° 27′	— 1,9°	+ 2,0°

Hinsichtlich der φ-Werte ist die Summe der als positiv bezeichneten Abweichungen 14,4°, die der negativen 9,0°; Differenz + 5,4°. Bei den ρ-Werten ergibt sich + 11,6° und — 16,4°; Differenz — 4,8°. Der Schwerpunktwert beträgt für φ + 0,45° und für ρ — 0,40°; die mittlere Abweichung ergibt sich für φ zu + 1,20° und — 0,75°, für ρ zu + 0,97° und — 1,37°.

In der Durchsicht zeigt die in Rede stehende Kugel neben schwacher, bläulicher allgemeiner Tyndallaufhellung ziemlich scharfe asteristische Lichtsysteme. Man beobachtet beim Durchblicken in Richtung einer vierzähligen Symmetrieachse vier sich recht winklig kreuzende sektorförmige Felder, die von schmalen Lichtzügen mit 45° Neigung zueinander jeweils begrenzt sind (Fig. 58). Es entsteht auf diese Weise eine Figur ähnlich einem eisernen Kreuz. In Richtung einer zweizähligen Achse erscheint jeweils nur die Hälfte dieser Lichtfigur in Gestalt zweier sich gegenüberliegender Sektoren mit begrenzenden Streifen. Durchblickt man das Präparat in einer der dreizähligen Achsen, so treten keine hellen Sektoren auf, vielmehr bemerkt man ein System von sechs schmalen Strahlen, die von der Mitte aus zu dreien sich in der Richtung nach jeweils (100) bezw. (110) erstrecken.

Der untere Teil von Fig. 58 erläutert diese Schilderung.

Bei der Betrachtung im Ultramikroskop erzielte B. Lange vom Silikatforschungsinstitut an Spinellen mit Tonerdeüberschuß folgende mir freundlichst mitgeteilten Ergebnisse: „Die nicht getemperten polierten Spinellwürfel zeigen im Ultramikroskop einen schwachen blutroten, nicht auflösbaren Tyndallkegel. Nach halbstündigem Erhitzen auf 1050° hatte sich das Präparat optisch in kaum merklicher Weise geändert. Erst nach etwas längerem Glühen trat eine leichte Trübung ein. Der Tyndallkegel verlor allmählich seine rote Farbe und zeigte geringe optische Inhomogenitäten (Fig. 59 a). Nach einer Exposition von insgesamt 14 Stunden sah der Tyndallkegel bläulichweiß aus, und es ließen sich jetzt zahl-

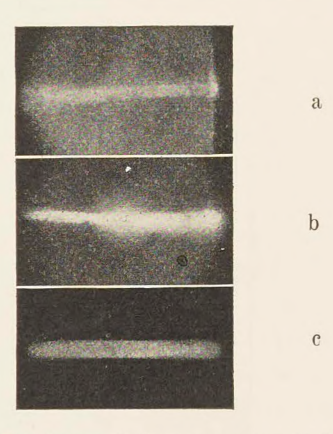


Fig. 59 a und b. Tyndallschimmer bei getempertem Spinell mit Tonerdeüberschuß. Fig. 59 c. Tyndallschimmer bei Rubinglas.

reiche Kolloidteilchen wahrnehmen" (Fig. 59 b). Die Erscheinung ähnelte etwa der des Rubinglases, das in seinem Beugungseffekt unter den nämlichen Umständen in Fig. 59 c gekennzeichnet ist.

Daß die beim Tempern eintretende Trübung lediglich eine kolloide Erscheinung ist, läßt sich durch den spektralen Verlauf der Lichtabsorption zeigen. Fig. 60 gibt die einschlägigen Verhältnisse nach B. Lange wieder. In ihr ist auf der Abszisse die Wellenlänge aufgetragen, auf der Ordinate die Größe des Absorptionskoeffizienten α, der in der Formel $J = J_0 10^{-\alpha d}$ enthalten ist. In ihr bedeutet J_0 die Intensität des einfallenden, J die des zer-

streuten (Tyndall-)lichtes, d die Dicke der durchstrahlten Schicht. Man erkennt den starken Anstieg der Absorption nach dem violetten Ende des Spektrums hin, was eine Erklärung für die in der Durchsicht erscheinende gelbe Farbe liefert. Würde man anstatt der Wellenlänge auf der Abszisse ihren Logarithmus auftragen, so würde eine weitere Streckung der Kurve sich einstellen, so daß die lineare Abhängigkeit von log λ und α innerhalb der Meßgenauigkeit als nachgewiesen zu betrachten ist.

Um einen Anhalt über die Form der ausgeschiedenen Kolloidteilchen zu erhalten, untersuchte B. Lange auch den Polarisationszustand des Tyndallichtes. Es ergab sich eine starke Abweichung der Gestalt der Teilchenkomplexe von der Kugelform.

Von besonderem Interesse ist weiterhin die Beobachtung, daß auf Schnitten durch getemperte überschußreiche Spinelle außer den vorher schon im Lauediagramm vorhandenen Beugungsflecken sich neue in regelmäßiger Anordnung zeigen. In der

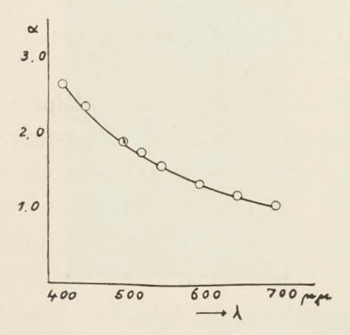


Fig. 60. Schema des spektralen Verlaufs der Lichtabsorption bei getempertem Spinell mit Tonerdeüberschuß.

Hinsicht mögen hier die Figuren 61 und 62 Taf. XXII die Verhältnisse erläutern. Man erkennt sehr deutlich im Spinell-Interferenzbilde nahe dem Primärstrahl fremde Punkte, die der noch sehr fein ausgeschiedenen, die Trübung bedingenden Substanz zuzuschreiben sind. Fig. 61 bezieht sich auf einen Spinell $MgO . 3,3 Al_2O_3$ und Fig. 62 auf $MgO . 5 Al_2O_3$.

Bei sehr langwährendem Glühen, nämlich von etwa 24 Stunden, erscheinen gelblichrote Kristallisations-Flecke und -Bänder in der Spinellsubstanz, die sich mehr und mehr in den Kristallkörper

hineinfressen und ihn steinig-undurchsichtig machen. Die optische Untersuchung erwies, daß es sich um α-$Al_2 O_3$ handelt. In dem ausgereiften Stadium der Sammelkristallisation läßt sich schon durch die gewöhnliche optische Untersuchung erweisen, daß die nun sichtbar ausgeschiedene Substanz kristallographisch orientiert im Spinell eingelagert ist, und zwar fallen die Endflächen {0001} des Korunds mit Oktaederflächen des Spinells zusammen. Die bildliche Wiedergabe einiger Dünnschliffe möge diese interessanten Verhältnisse erläutern. Besonders kennzeichnend unter ihnen ist die Fig. 65 Taf. XXIV, welche einen Spinellschnitt nach einer Würfelfläche darstellt, der mit seinen sich rechtwinklig schneidenden Streifensystemen aus Korund eine strukturelle Ähnlichkeit mit den WIEDMANNSTÄTTEN'schen Figuren von Meteoreisen hat, falls man letztere gleichfalls auf Würfelflächen betrachtet. Entsprechend wechselt der in Rede stehende Anblick gesetzmäßig mit der Schnittlage durch den Spinellkristall. Fig. 63 und 64 Taf. XXIII stellen ein Präparat nach einer Oktaederfläche, Fig. 66 Taf. XXIV ein solches parallel einer Rhombendodekaederebene vor.

Vielleicht hat sich im ersten feinstdispersen Stadium γ-$Al_2 O_3$ ausgeschieden, das danach in α-$Al_2 O_3$ umsteht. Es ist interessant, daß man von Eisenglanz entsprechende gesetzmäßige Verwachsungen mit Spinell, nämlich mit Magnetit, kennt.

Bei dieser in Rede stehenden Sammelkristallisation des Korund tritt natürlich die gegenseitige Oberflächenwirkung, die aus allgemeinen theoretischen Gründen bei feinster Verteilung angenommen werden muß, mehr und mehr zurück. Hiermit parallel sollte im vorliegenden Falle eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes gehen. Das ist, wie einige Versuche zeigten, in der Tat der Fall. Die folgende Tabelle gibt hierüber Auskunft.

	nicht getempert spez. Gew.	getempert spez. Gew.
$MgO \cdot 3\frac{1}{3} \cdot Al_2O_3$	3,62	3,78
$MgO \cdot 4\, Al_2O_3$	3,625	3,80
$MgO \cdot 5\, Al_2O_3$	3,620—3,627	3,81

Meinen Assistenten, den Herren Dr. H. HENTSCHEL, Dr. S. RÖSCH und Dr. M. SEEBACH, danke ich bestens für Ihre Mit-

arbeit und dem Mechaniker am Leipziger Mineralogischen Institut, Herrn R. Steinert, für die Herstellung von Präparaten.

Im selben Sinne gedenke ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und dem Deutschen Kalisyndikat für die Überlassung von Apparaten, die auch für die vorliegende Studie verwendet wurden.



Fig. 6.

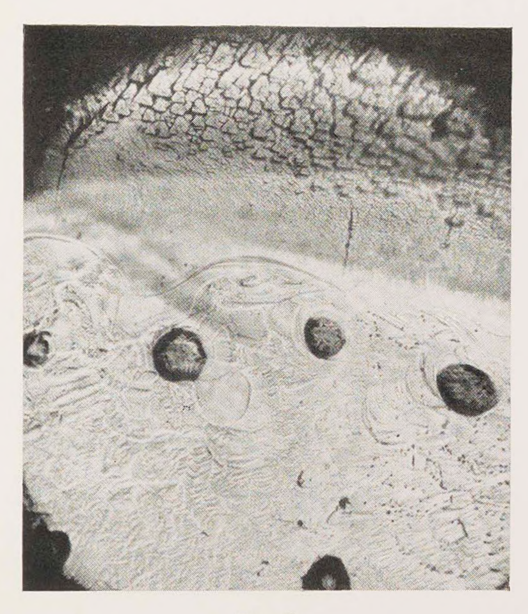


Fig. 7.

Fig. 6 u. 7. Oberflächenerscheinungen auf Spinellbirnen.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

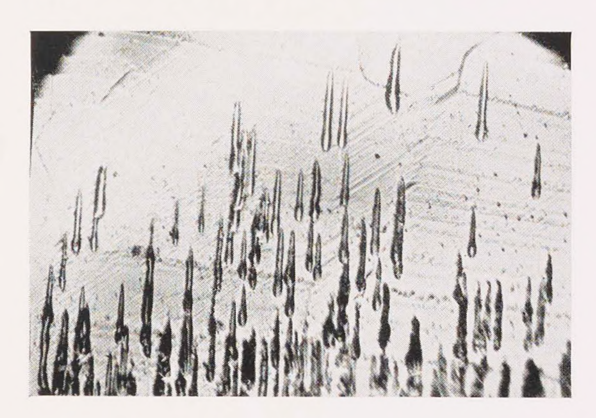


Fig. 8.
Oberflächenerscheinungen auf Spinellbirnen.

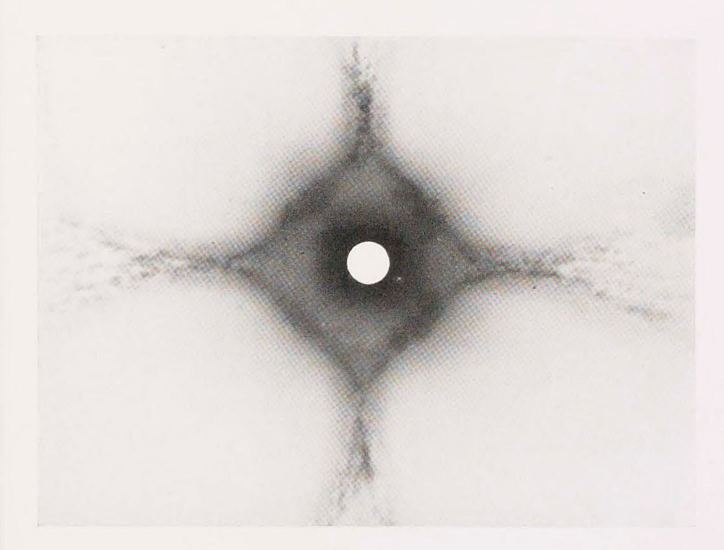


Fig. 20.

0° 10° 20° 30°

→ ρ

Fig. 20. Reflektogramm einer geätzten Spinellkugel. Ebene Platte, (001) polar. Zwischenstadium. Mit radialem Maßstab.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.



Fig. 21. Reflektogramm einer geätzten Spinellkugel, Zwischenstadium. Ebene Platte, (110) polar.

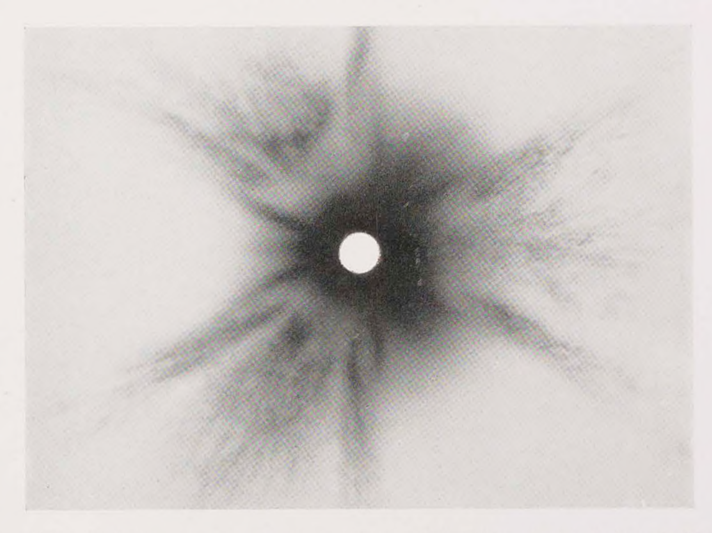


Fig. 22. Reflektogramm einer geätzten Spinellkugel, Zwischenstadium. Ebene Platte, (111) polar.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

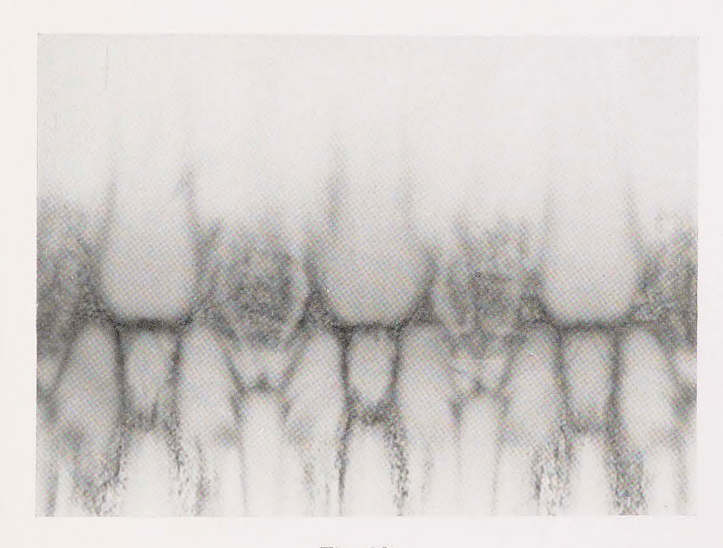


Fig. 23 a.

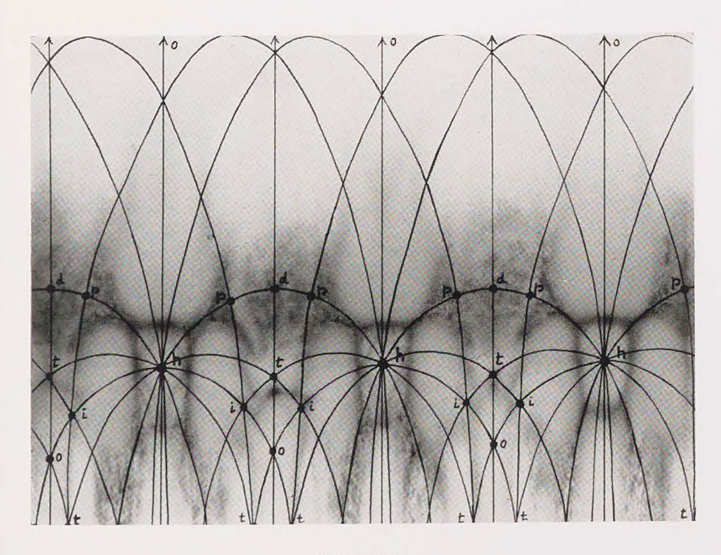


Fig. 23 b.

Fig. 23. Reflektogramm einer geätzten Spinellkugel, Zwischenstadium. Zylinderaufnahme, (111) polar. Fig. 23 a. Natürliches Aussehen. Fig. 23 b. Mit eingezeichneten Flächenlagen und Zonenkurven.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

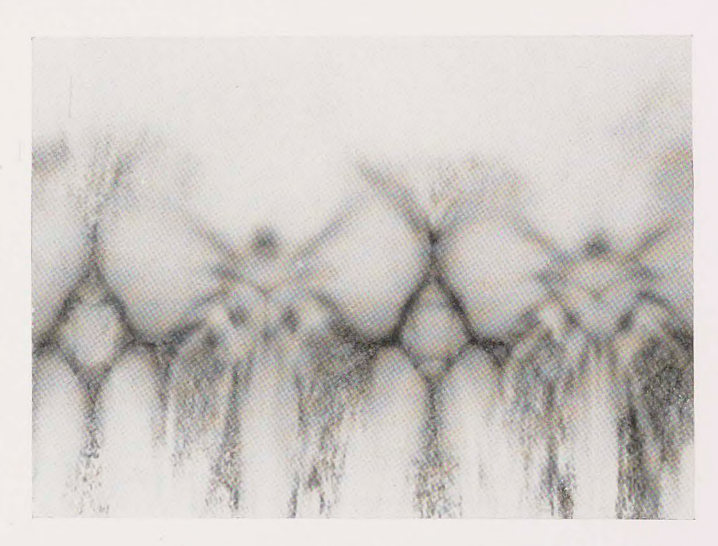


Fig. 24 a.

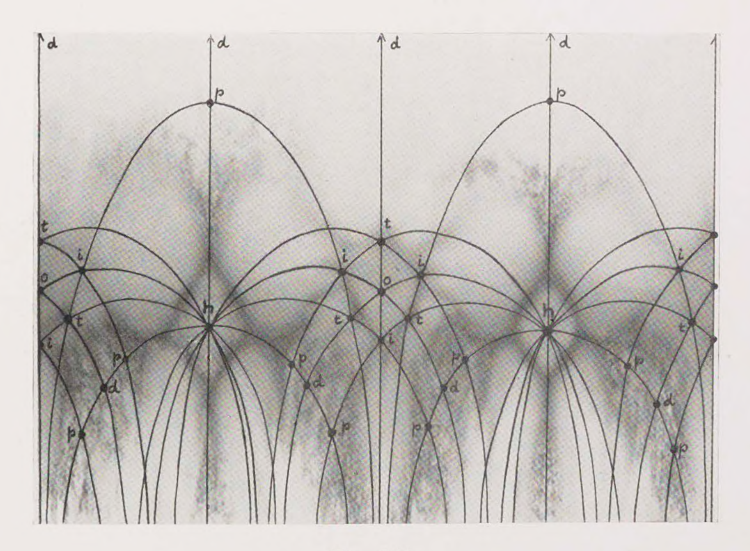


Fig. 24 b.

Fig. 24 a, b. Reflektogramm einer geätzten Spinellkugel, Zwischenstadium. Zylinderaufnahme, (110) polar.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

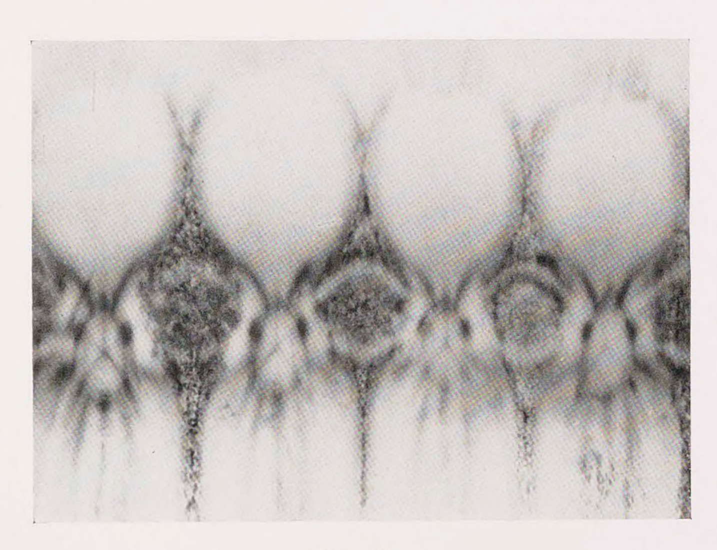


Fig. 25 a.

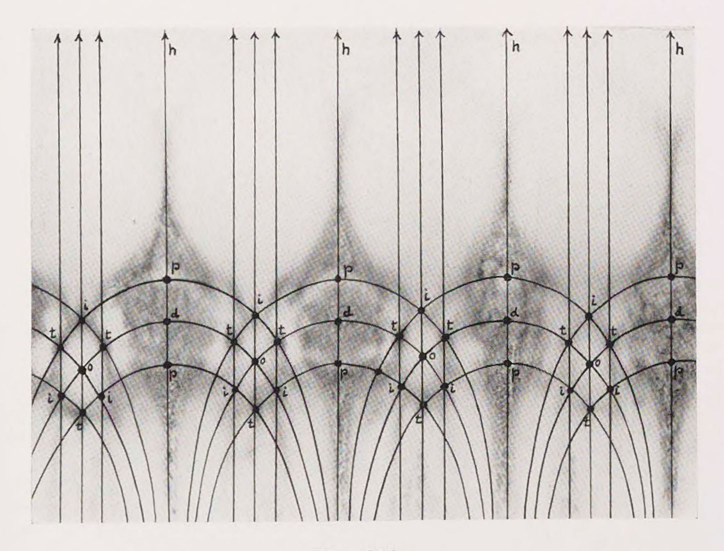


Fig. 25 b.

Fig. 25 a, b. Reflektogramm einer geätzten Spinellkugel, Zwischenstadium. Zylinderaufnahme, (001) polar.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

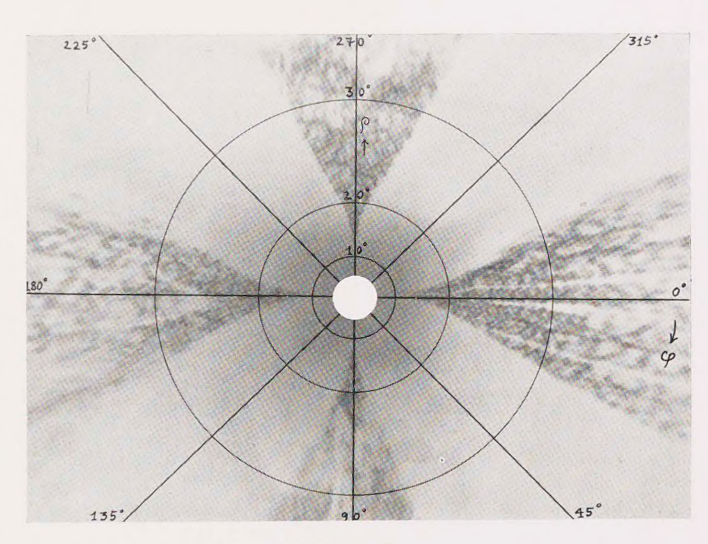


Fig. 26.

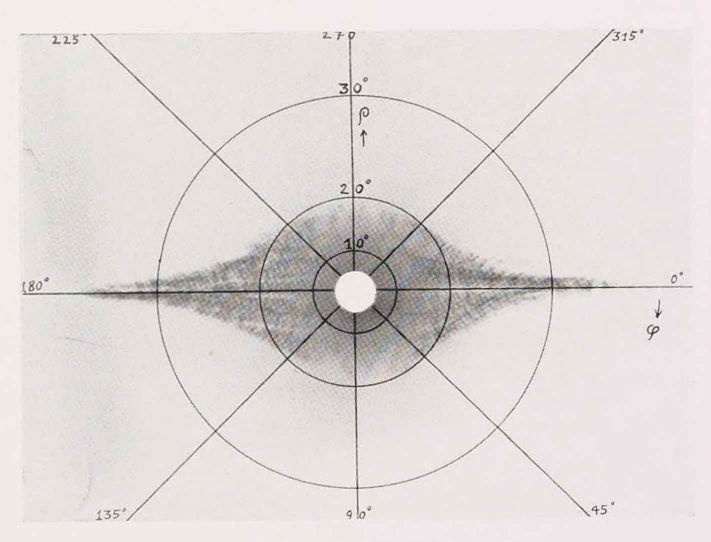


Fig. 27.

Fig. 26. Reflektogramm einer geätzten Spinellkugel, Endstadium. Ebene Platte, (100) polar.

Fig. 27. Reflektogramm einer geätzten Spinellkugel, Endstadium. Ebene Platte, (110) polar.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

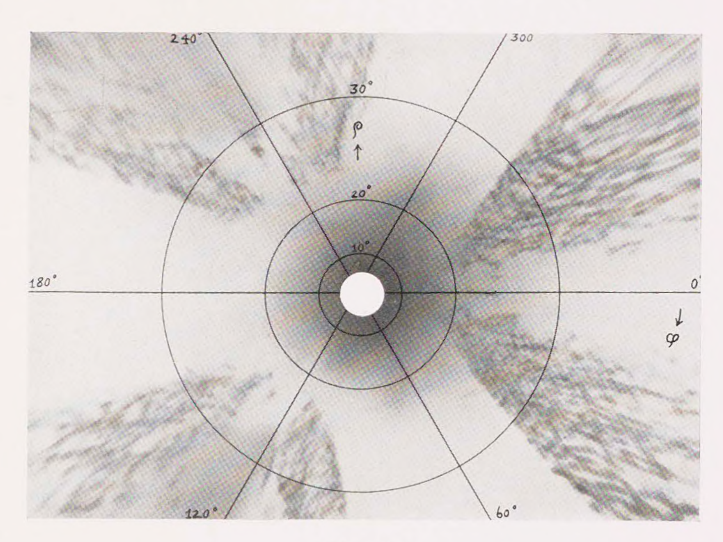


Fig. 28.

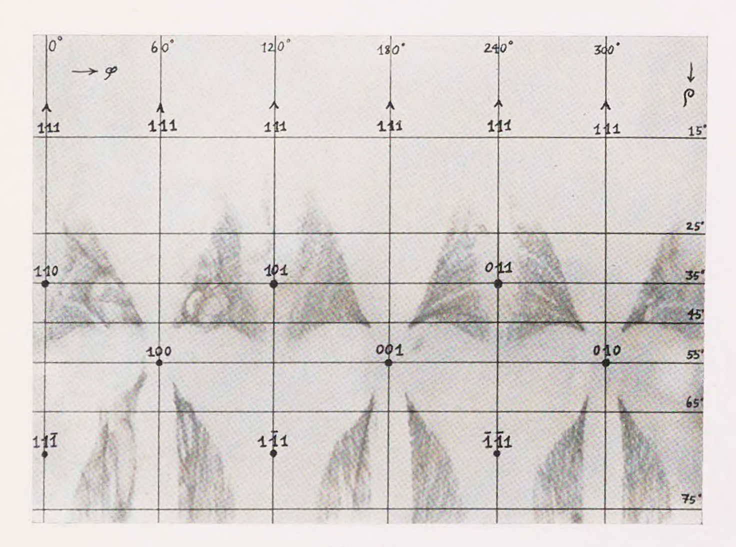


Fig. 31.

Fig. 28. Reflektogramm einer geätzten Spinellkugel, Endstadium. Ebene Platte, (111) polar.

Fig. 31. Reflektogramm einer geätzten Spinellkugel, Endstadium. Zylinderaufnahme, (111) polar.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

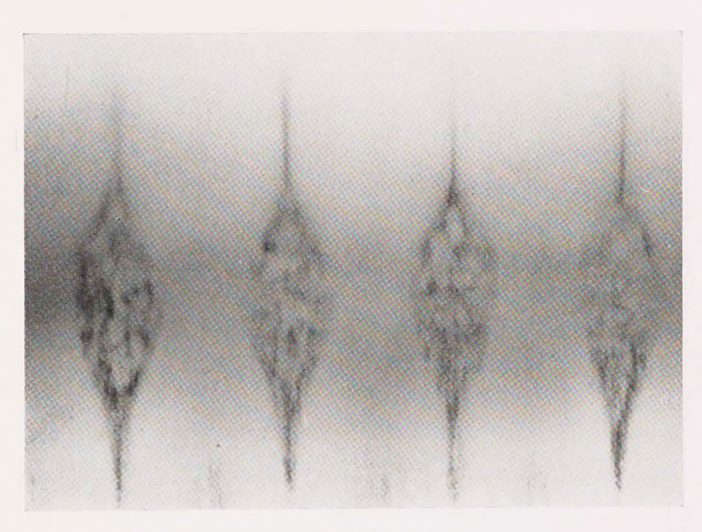


Fig. 29 a.

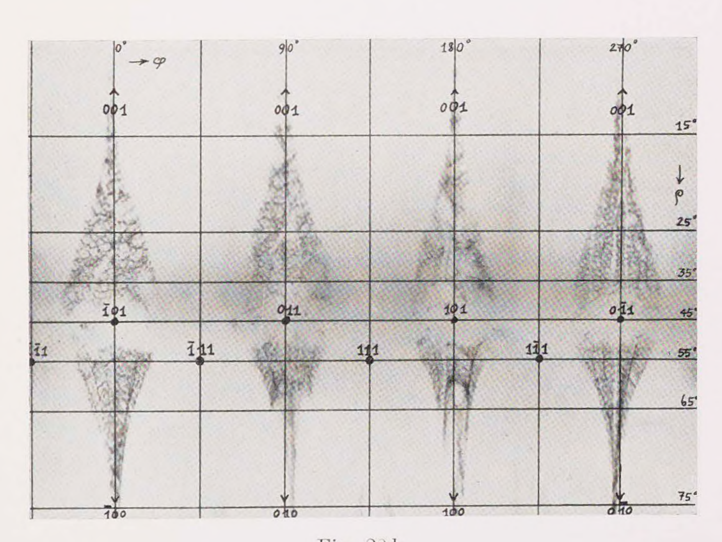


Fig. 29 b.

Fig. 29. Reflektogramm einer geätzten Spinellkugel. Endstadium. Zylinderaufnahme, (100) polar.

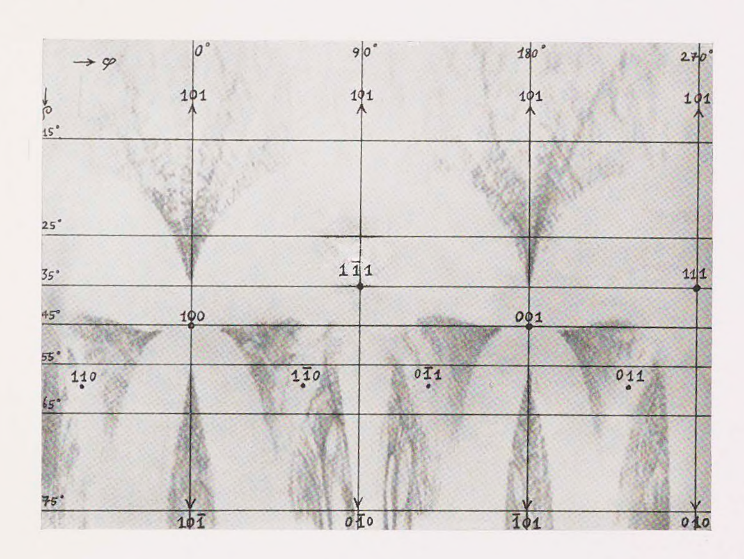


Fig. 32. Reflektogramm einer geätzten Spinellkugel, Endstadium. Zylinderaufnahme, (110) polar.



Fig. 33. Reflektogramm einer geätzten Spinellkugel, Zwischenstadium, mit Abnormitäten. Zylinderaufnahme, (111) polar.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.



Fig. 36. Mikroskopisches Bild von $MgO.10\,Al_2O_3$.

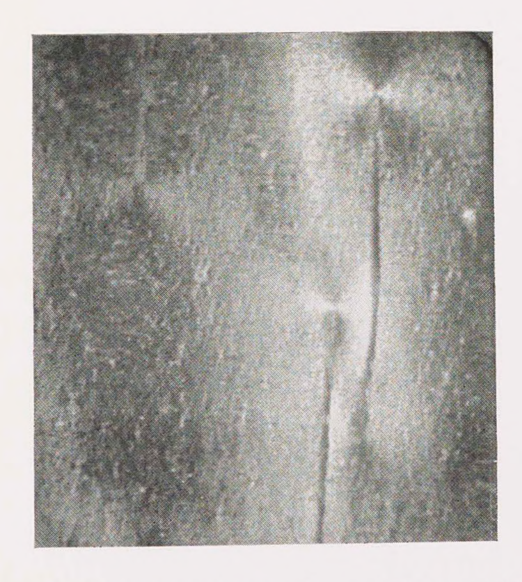


Fig. 42. Verstärkter Spannungseffekt am Ende von Rissen.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

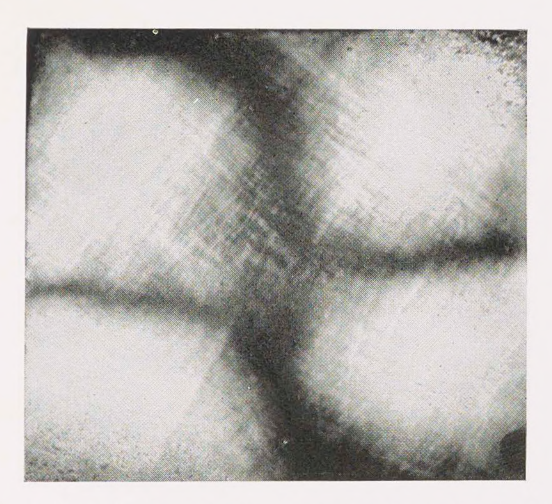


Fig. 43. Feingitterige Züge anormaler Doppelbrechung.

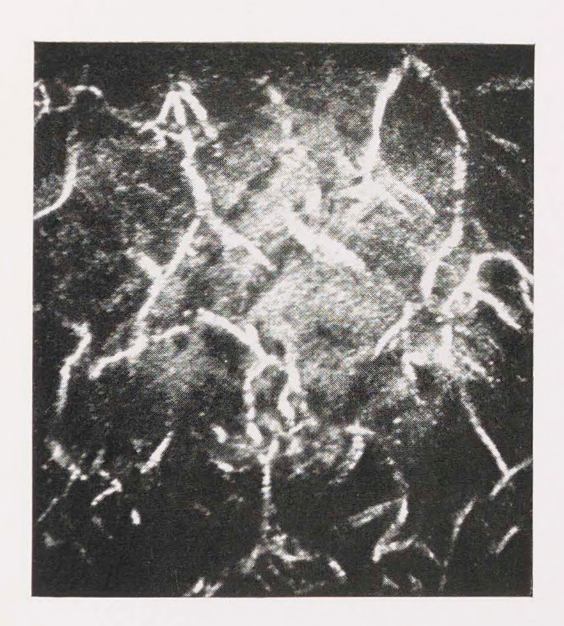


Fig. 44. Maschenförmig verteilte streifenförmige Züge sekundärer Doppelbrechung.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

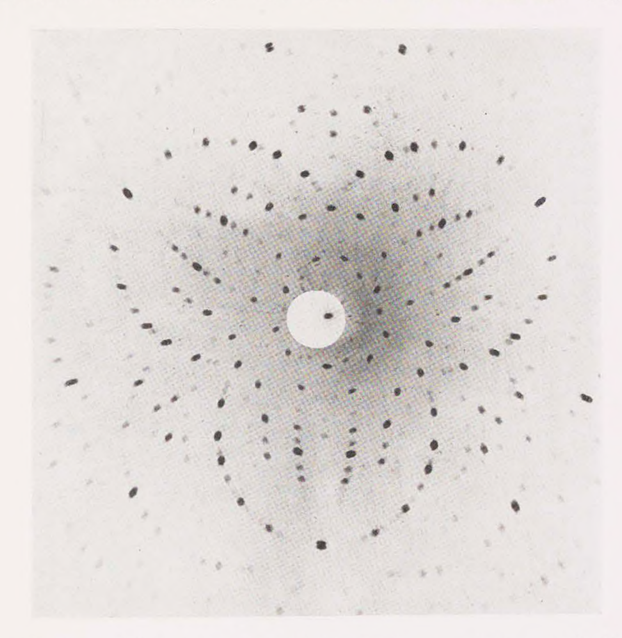


Fig. 45. Laue-Diagramm eines Edelspinells von Ceylon nach {111}.

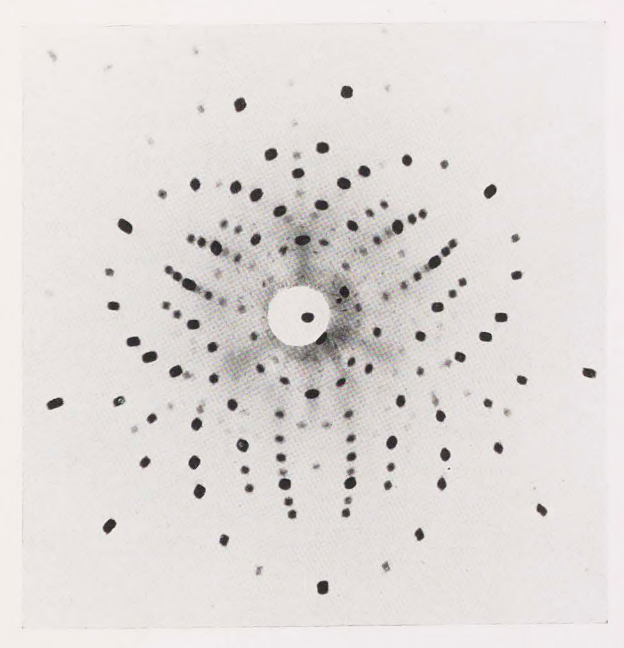


Fig. 46. Laue-Diagramm von $MgO.Al_2O_3$ (synthetisch) nach {111}.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

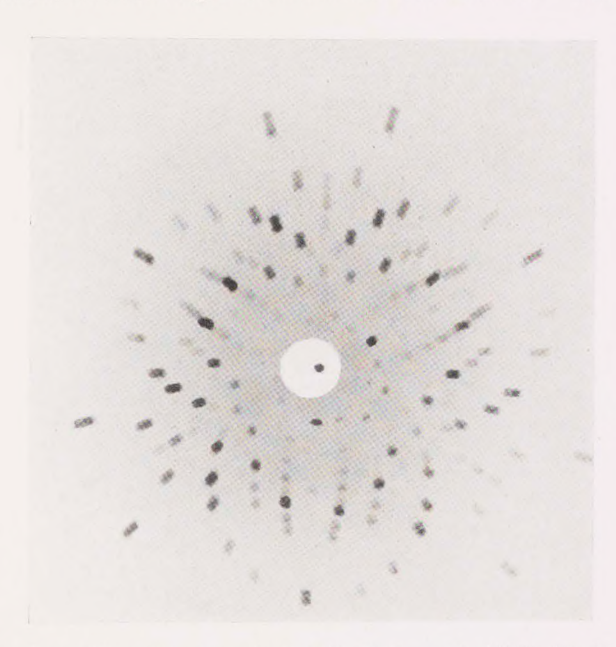


Fig. 47. Laue-Diagramm von $MgO . 3{,}3\ Al_2O_3$ nach {111}; Verdoppelung der Laue-Punkte.

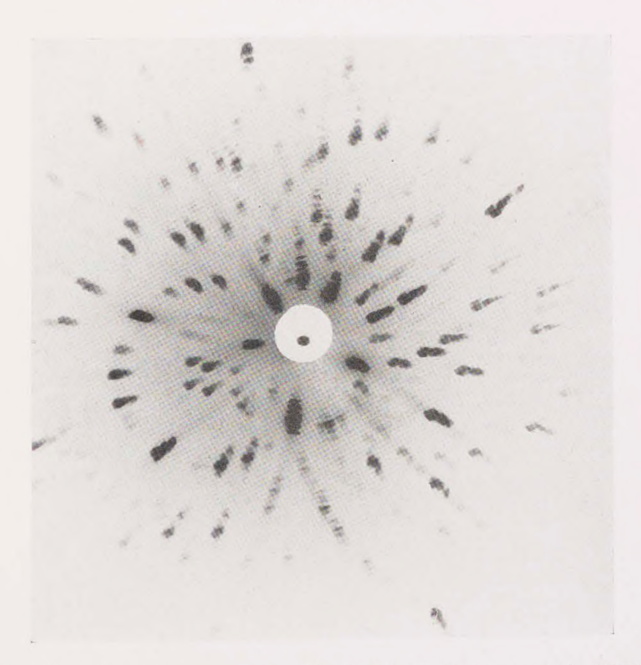


Fig. 48. Laue-Diagramm von $Mg\,O . 3{,}3\ Al_2O_3$ etwa nach {100}; vielfache Laue-Punkte.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

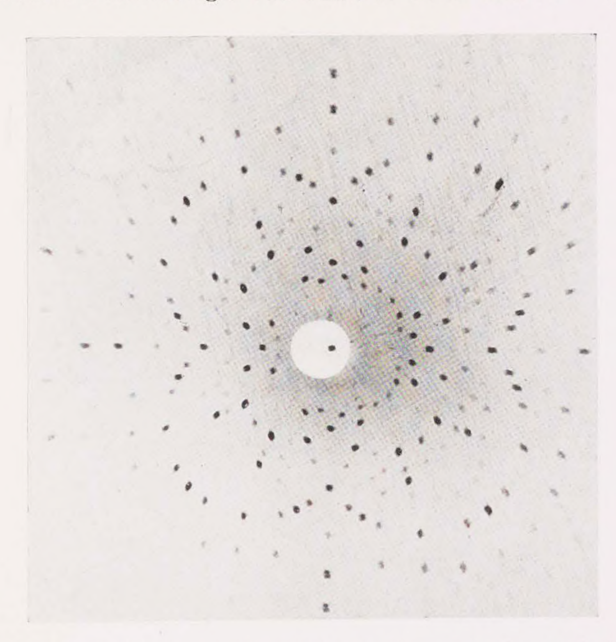


Fig. 49. Laue-Diagramm eines Edelspinells von Ceylon nach {100}.

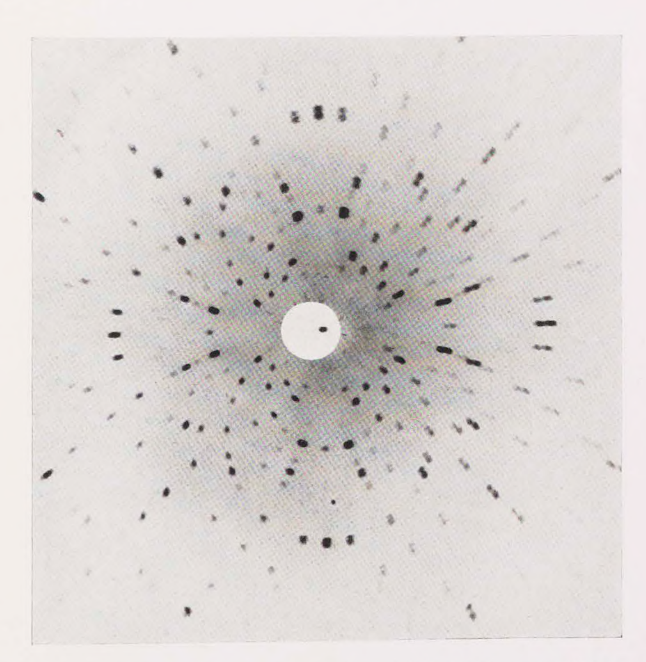


Fig. 50. Laue-Diagramm von Mg O.3,3 Al_2 O_3 nach {100}.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

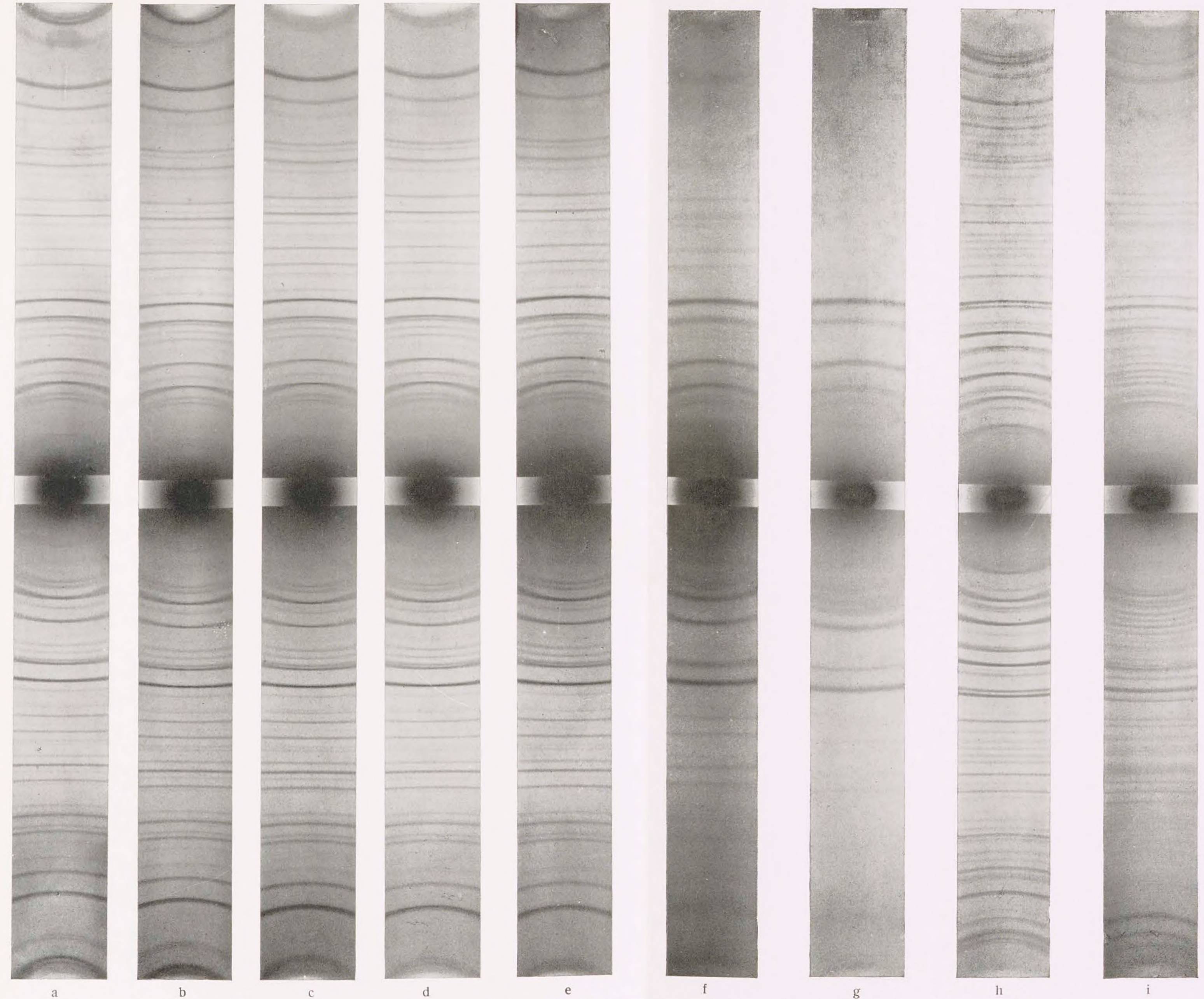


Fig. 52. Debye-Scherrer-Diagramme. a) Edelspinell von Ceylon. b) Synthetischer Spinell $Mg\,O \,.\, Al_2\,O_3$. c) Synthetischer Spinell $Mg\,O \,.\, 2\,Al_2\,O_3$. d) Synthetischer Spinell $Mg\,O \,.\, 3\,Al_2\,O_3$. e) Synthetischer Spinell $Mg\,O \,.\, 4\,Al_2\,O_3$. f) Ausgangsmaterial des synthetischen Spinells (Gemisch von Ammonalaun und Magnesiumsulfat, bei etwa 900° geglüht). g) γ-$Al_2\,O_3$. h) α-$Al_2\,O_3$. i) β-$Al_2\,O_3$.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

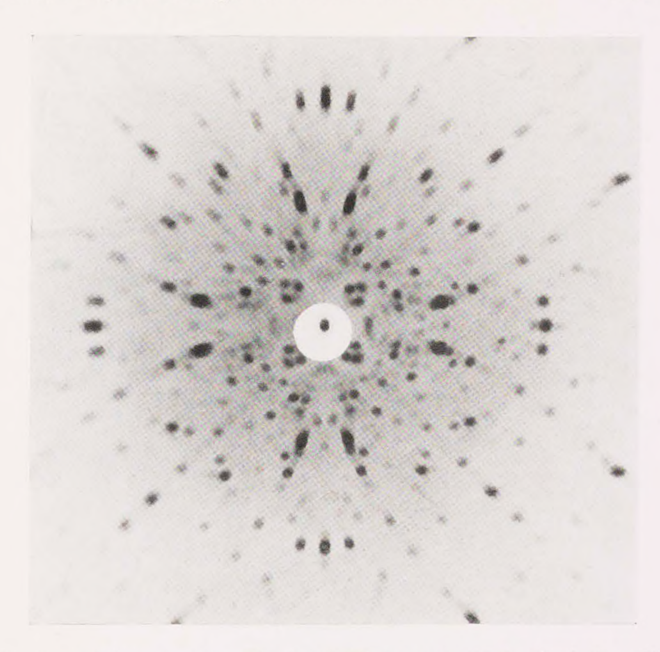


Fig. 61. Laue-Diagramm von Mg O . 3,3 $Al_2 O_3$ nach {100}. Nach dem Glühen.

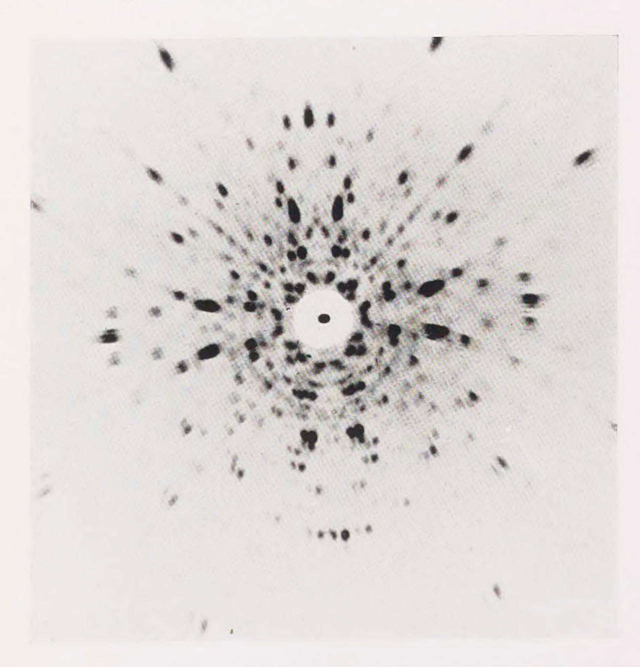


Fig. 62. Laue-Diagramm von Mg O . 5 $Al_2 O_3$ nach {100}. Nach fortgesetztem Glühen.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.



Fig. 63. Ausscheidung von α-Korund durch Tempern; Hineinfressen des sich ausscheidenden α-Korundes in den Spinell. Schnitt nach {111}. Vergrößerung 12fach.

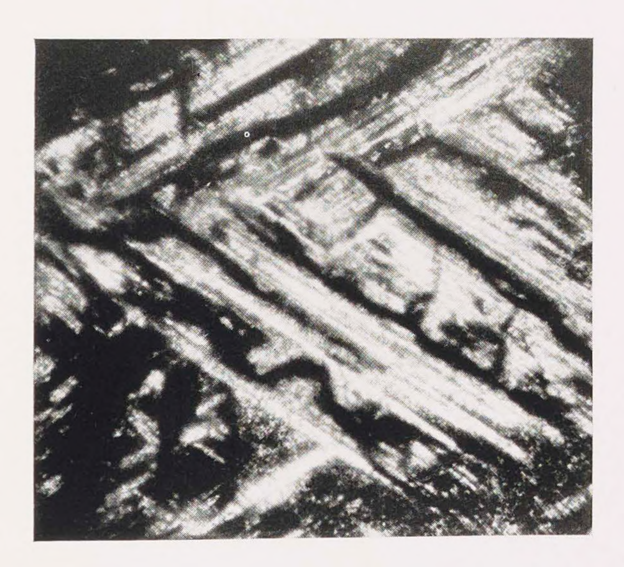


Fig. 64. Ausscheidung von α-Korund durch Tempern. Schnitt nach {111}. Vergrößerung 150fach.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

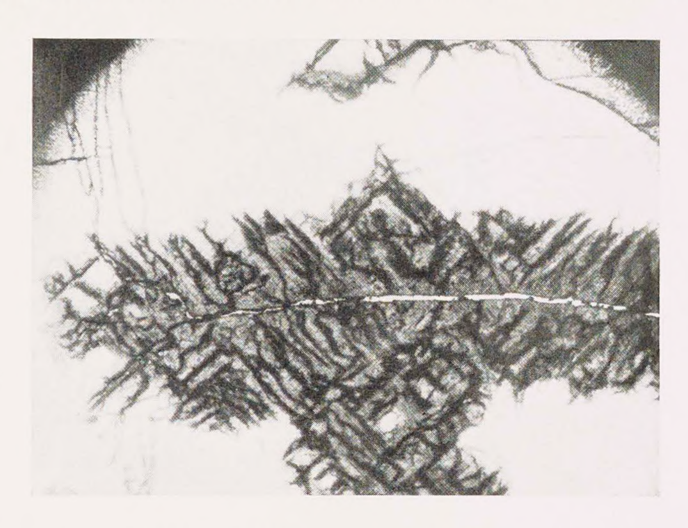


Fig. 65. Ausscheidung von α-Korund durch Tempern. Schnitt nach {100}. Vergrößerung 13fach.



Fig. 66. Ausscheidung von α-Korund durch Tempern. Schnitt nach {110}. Vergrößerung 14fach.

F. Rinne: Morph. und physik.-chem. Untersuchungen an synthet. Spinellen.

Druck von Ernst Klett (Carl Grüninger Nachf.), Stuttgart.